

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
31. Mai 2019 (31.05.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2019/101880 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

C03C 17/00 (2006.01) C03C 8/14 (2006.01)  
C03C 3/066 (2006.01) C03C 3/062 (2006.01)  
C03C 3/091 (2006.01) C03C 3/064 (2006.01)  
C03C 8/02 (2006.01) C03C 3/083 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/082257

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. November 2018 (22.11.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2017 127 624.6  
22. November 2017 (22.11.2017) DE  
62/712,615 31. Juli 2018 (31.07.2018) US

(71) Anmelder: SCHOTT AG [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).

(72) Erfinder: MENKE-BERG, Yvonne; Flachstraße 66, 65197 Wiesbaden (DE). MANGOLD, Stephanie; Michels Hof 1, 55270 Klein-Winternheim (DE). BOCKMEYER, Matthias; Am Rathaus 10, 55116 Mainz (DE). STEIGENBERGER, Vera; Hinterm Eulensee 5, 65474 Bischofsheim (DE). O'RYAN, Adam; 156 Bilderback Heights, Sweetwater, Tennessee 37874 (US). MOOSE, Matthew; 113

Mandy Lane, 615 Highway 68, Sweetwater, TN 37874 (US). SCHWALL, Michael; 11028 Center Cross Drive, Knoxville, TN 37934 (US).

(74) Anwalt: BLUMBACH ZINNGREBE PATENT- UND RECHTSANWÄLTE PARTG MBB; Alexandrastr. 5, 65187 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,

(54) Title: COATED GLASS OR GLASS-CERAMIC SUBSTRATE, COATING COMPRISING CLOSED PORES, AND METHOD FOR COATING A SUBSTRATE

(54) Bezeichnung: BESCHICHTETES GLAS- ODER GLASKERAMIK-SUBSTRAT, BESCHICHTUNG UMFASSEND GESCHLOSSENE POREN SOWIE VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG EINES SUBSTRATS

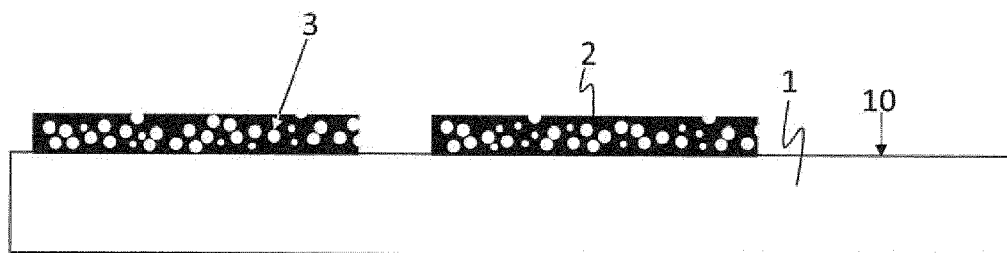


Fig. 2

(57) Abstract: The invention relates generally to coated glass or glass-ceramic substrates having preferably high temperature resistance, high strength and a low coefficient of thermal expansion. Further aspects of the invention relate to a coating which comprises pores, is designed to be fluid-tight and is suitable for coating a temperature-resistant material, high-strength glass or glass-ceramic substrate having preferably a low coefficient of thermal expansion, and to a method for producing such a coated substrate.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft allgemein beschichtete Glas- oder Glaskeramik-Substrate mit vorzugsweise hoher Temperaturbeständigkeit, hoher Festigkeit und einem niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Weitere Aspekte der Erfindung betreffen eine Beschichtung, welche Poren umfasst und fluiddicht ausgebildet ist und geeignet ist für die Beschichtung eines temperaturbeständigen, hochfesten Glas- oder Glaskeramik-Substrats mit vorzugsweise niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen beschichteten Substrats.



WO 2019/101880 A1

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)*

## **Beschichtetes Glas- oder Glaskeramik-Substrat, Beschichtung umfassend geschlossene Poren sowie Verfahren zur Beschichtung eines Substrats**

### 5 Beschreibung

#### Gebiet der Erfindung

Die Offenbarung betrifft allgemein beschichtete Glas- oder Glaskeramik-Substrate, bevorzugt  
10 solche mit hoher Temperaturbeständigkeit, hoher Festigkeit und einem niedrigen thermischen  
Ausdehnungskoeffizienten. Weitere Aspekte der Offenbarung betreffen eine Beschichtung,  
welche Poren umfasst und fluiddicht ausgebildet und geeignet ist für die Beschichtung eines  
Glas- oder Glaskeramik-Substrats, bevorzugt eines Glas- oder Glaskeramiksubstrats mit  
niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, sowie ein Verfahren zur Beschichtung eines  
15 solchen Substrats.

#### Hintergrund der Erfindung

Beschichtungen für Glas- oder Glaskeramik-Substrate, insbesondere Glas- oder Glaskeramik-  
20 Substrate mit niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, beispielsweise für  
niedrigdehnenden Gläser aus der Familie der Silikatgläser oder für Glaskeramiken, sind bereits  
seit vielen Jahren bekannt.

Besondere Herausforderungen an solche Beschichtungen stellen sich insbesondere dann, wenn  
25 die sehr guten Festigkeitseigenschaften dieser Substrate auch nach einer Beschichtung erhalten  
bleiben sollen und gleichzeitig eine hohe Temperaturfestigkeit der Beschichtung gefordert ist.  
Handelt es sich um dekorative Beschichtungen, welche beispielsweise bei Gläsern oder  
Glaskeramiken, die betrieblich hohen thermischen Belastungen ausgesetzt sind, eingesetzt  
werden, so muss nicht nur die thermische Stabilität der optischen Anmutung dieser  
30 Beschichtungen sowie ihre Haftfestigkeit auf dem Substrat gewährleistet sein. Vielmehr sind hier  
auch andere Eigenschaften von Bedeutung, beispielsweise die Kratzfestigkeit, die Kompatibilität  
beispielsweise mit Klebern, welche für die Montage solcher Gläser oder Glaskeramiken

beispielsweise in Halterungen oder zur Befestigung von Bauteilen verwendet werden, sowie auch die Wechselwirkung der Beschichtung im Kontakt mit Fluiden.

5 Beispielsweise ist es bekannt, dass Unterseitenbeschichtungen von transparenten, nicht volumengefärbten scheibenförmigen Gläsern oder Glaskeramiken, welche in Kochfeldern verwendet werden, entweder dicht ausgebildet sein müssen oder eine zweite, gegenüber den Durchtritt von Fluiden wie Gasen und Flüssigkeiten dicht ausgebildete Schicht benötigen. Andernfalls, also bei Vorliegen einer durchgehenden Porosität, kommt es zum Eindringen der  
10 Fluide, welche sich im Gebrauch eines Kochfeldes bilden, beispielsweise von Kondenswasser. Dieses führt mindestens zu optischen Veränderungen in der Beschichtung; je nach Art des Fluids kann es aber auch zum Auftreten von Schäden am Glas bzw. an der Glaskeramik kommen.

Diese Anforderungen gelten aber nicht nur für Unterseitenbeschichtungen für beispielsweise Kochfelder, sondern auch bei anderen Anwendungen, beispielsweise bei Sichtscheiben, wie sie  
15 in Öfen, wie Backöfen, oder in Kaminen eingesetzt werden. Auch hier soll durch die Beschichtung hindurch möglichst kein Fluid hindurchtreten können. Beispielsweise sollen Klebenähte o.ä. nicht sichtbar sein und es soll verhindert werden, dass im Betrieb eines Geräts oder einer Vorrichtung, beispielsweise also eines Backofens oder eines Kamins, entstehende Fluide als  
20 Verschmutzungen durch die Beschichtung hindurch sichtbar sind. Dies hat nicht nur eine ästhetische Komponente, sondern dient auch dem Schutz des Substratmaterials, welches gegebenenfalls durch solche Fluide angegriffen werden kann. Ein solcher korrosiver Angriff kann beispielsweise die Festigkeit eines beschichteten Substrats herabsetzen und damit zu einer verminderten Benutzersicherheit führen.

25 Im Stand der Technik sind Beschichtungen für Gläser oder Glaskeramiken, insbesondere Gläser oder Glaskeramiken mit niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, bekannt.

Beispielsweise beschreibt die internationale Patentanmeldung WO 2012/167932 A1 eine rein anorganische Schicht, welche rissfrei aufgebracht werden kann und die eine  
30 Temperaturbeständigkeit bis zu 1000°C aufweist. Allerdings ist die Schicht porös ausgebildet.

Die internationale Patentanmeldung WO 2013/156617 A1 beschreibt einen dichten, nicht porösen Schichtverbund, wobei eine erste Schicht aufgebracht wird, welche porös ausgebildet ist, die die so erhaltenen Poren mit einem zweiten Material, welches polymerisch ausgebildet ist, verfüllt werden. Aufgrund dieser organischen Verfüllung der Poren ist die Beschichtung dabei nur  
5 bedingt temperaturstabil und insbesondere für den Einsatz bei hohen Temperaturen von > 400°C nicht mehr geeignet.

Die internationale Patentanmeldung WO 2010/081531 A1 betrifft eine porös ausgebildet Sol-Gel-Beschichtung.  
10

Ebenso beschreiben auch die deutsche Offenlegungsschrift DE 10 2008 031 426 A1, die deutsche Offenlegungsschrift DE 10 2008 040 636 A1 sowie die US-amerikanische Schutzrechtsanmeldung US 2010/0047556 A1 lediglich auf Sol-Gel-Beschichtungen basierende poröse Schichten.  
15

Die Porosität dieser Schichten wird dabei bewusst eingestellt, um die Unterschiede, welche sich hinsichtlich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht und dem Substrat bilden, in der Form abzufangen, dass durch die im bestimmungsgemäßen Gebrauch erfolgte Aufheizung und Abkühlung des Schichtverbundes keine so hohen thermomechanischen Spannungen  
20 induziert werden, dass eine ausreichende mechanische Festigkeit des beschichteten Glas- oder Glaskeramiks substrats nicht mehr gegeben ist. Dies ist insbesondere für den Fall relevant, dass die Beschichtung auf der Unterseite bzw. Rückseite des Glas- oder Glaskeramiks substrats angeordnet ist, also in der Seite, welche betrieblich vom Anwender abgewandt ist. In einem solchen Fall erfolgt die mechanische Belastung von oben bzw. von vorne, sodass etwaige, auf  
25 der Unterseite bzw. Rückseite angeordnete Risse die Stoß- sowie die Biegefestigkeit des Glases oder der Glaskeramik sehr stark beeinträchtigen, beispielsweise sogar so stark, dass Vorgaben hinsichtlich der Mindestfestigkeit nicht mehr eingehalten werden.

Poröse Beschichtungen für Gläser oder Glaskeramiken sind weiterhin aus der deutschen  
30 Patentschrift DE 100 14 373 C2 sowie der europäischen Patentschrift EP 1 267 593 B1 bekannt.

Schwierigkeiten ergeben sich bei diesen porösen Beschichtungen jedoch dann, wenn, wie oben ausgeführt, Fluide mit diesen Beschichtungen in Kontakt treten, beispielsweise neben Wasser und Öl auch Lebensmittel oder Klebstoffe. Um die Poren zu versiegeln, ist auch bekannt, beispielsweise ein auf Silikon basierendes Dichtmittel aufzubringen, wie in der US-amerikanischen Schutzrechtsanmeldung US 2013/0266781 A1 beschrieben.

Bei solchen Versiegelungen ergeben sich jedoch stets zwei Probleme:

Die Versiegelungen sind zum einen in der Regel nicht ausreichend temperaturstabil für einen Einsatz bei sehr hohen Temperaturen von beispielsweise  $> 400^{\circ}\text{C}$ .

Durch die Versiegelung der Poren wird der positive Effekt der Abmilderung von thermischen Spannungen, welche ursächlich durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat resultieren, aufgehoben. Es kommt als bei sehr starker Erhitzung nicht nur zum Versagen der Versiegelung hinsichtlich der Dichtwirkung, sondern auch zur deutlichen Festigkeitsminderung, beispielsweise durch Rissbildung.

Mit den bekannten Beschichtungen lassen sich daher lediglich Anwendungen adressieren, bei welchen die maximale Belastungstemperatur im Bereich bis höchstens  $400^{\circ}\text{C}$  liegt.

Es besteht daher Bedarf für die Bereitstellung von flüssigkeitsdichten Beschichtungen für Glas- oder Glaskeramik-Substrate, insbesondere solche mit niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

#### 25 Aufgabe der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es allgemein, die bekannten Schwächen von beschichteten Glas- oder Glaskeramik-Substraten zu mildern, insbesondere hinsichtlich der Dichtigkeit und der Temperaturstabilität der Beschichtung.

Für Glaskeramiken und Gläser mit niedrigem Wärmeausdehnungskoeffizienten sind bisher keine wirtschaftlich herstellbaren Dekorüberzüge mit angepassten Wärmeausdehnungskoeffizienten

verfügbar. Insbesondere bei vollflächigen Beschichtungen oder dichten Dekorierungen tritt eine Erniedrigung der Biegezugfestigkeit als gravierender Nachteil zutage. Es ist möglich, dieses Problem der Erniedrigung der Biegezugfestigkeit durch eine sehr lichte, also sehr dünne, Beschichtung zu umgehen, jedoch sind damit vollflächige Schichten zur Erzielung eines Schutzes oder optisch dichtere Dekorierungen als Design-Ausführung nicht möglich.

Die Aufgabe der Erfindung betrifft insbesondere die Bereitstellung von Glas- oder Glaskeramik-Substraten, vorzugsweise mit niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, wobei das Substrat eine Beschichtung umfasst.

Ein weiterer Aspekt der Offenbarung betrifft die Bereitstellung von Beschichtungen, welche Poren umfassen und selbstversiegelnd ausgebildet ist.

Ein nochmals weiterer Aspekt der Offenbarung umfasst ein Verfahren zur Beschichtung eines Glas- oder Glaskeramik-Substrats mit einer solchen Schicht.

#### Zusammenfassung der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch den Gegenstand der unabhängigen Ansprüche. Bevorzugte Ausführungsformen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

Das Glas- oder Glaskeramik-Substrat der vorliegenden Offenbarung ist mit einer Beschichtung umfassend geschlossene Poren versehen, wobei die Beschichtung als Barriere gegenüber dem Durchtritt von Fluiden, z.B. Wasser oder auch Wasserdampf, ausgebildet ist.

Die vorliegende Offenbarung stellt demzufolge ein Glas- oder Glaskeramik-Substrat zur Verfügung mit einer Beschichtung umfassend geschlossene Poren, wobei die Beschichtung als Barriere gegenüber dem Ein- und Durchtritt von Fluiden ausgebildet ist und eine Barrierewirkung entfaltet.

Auf diese Weise sind Fluide, welche beispielsweise im bestimmungsgemäßen Gebrauch des beschichteten Substrats mit diesem in Kontakt kommen, nicht störend in der Beschichtung selbst

sichtbar. Insbesondere wird auf diese Weise ein Eindringen des Fluids in die Beschichtung verhindert, so dass diese quasi „wasserresistent“ ist. Als „wasserresistent“ oder als H<sub>2</sub>O-resistent im Sinne der Offenbarung wird daher eine Beschichtung dann bezeichnet, wenn kein Wasserdampf durch die Schicht dringt.

5

Dies ist insbesondere für Vollflächenbeschichtungen von Vorteil, da Beschichtungen nach der vorliegenden Offenbarung in Form einer Unter- oder Rückseitenbeschichtung angeordnet sein können, etwa zu einer Ofeninnenseite hin gewendet sein können, und so im bestimmungsgemäßen Gebrauch auf der vom Benutzer abgewandten Seite des Glas- oder Glaskeramikssubstrats. In derartigen Fällen ist besonders vorteilhaft bei einer Betrachtung von außen, also von der der Beschichtung gegenüberliegenden Seite des Glas- oder Glaskeramikssubstrates aus gesehen kein Kondenswasser oder Schatten von Kondenswasser sichtbar.

10

Allgemein ist es aber auch möglich und kann sogar bevorzugt sein, dass die Beschichtung nach der vorliegenden Offenbarung nicht vollflächig, sondern beispielsweise lediglich mit einem Belegungsgrad von 40% oder mehr, z.B. für Rahmendruck bei Kaminsichtscheiben oder für Backofenscheiben, aufgebracht ist.

15

20

Sofern das Substrat als transparentes, nicht volumengefärbtes Substrat ausgebildet ist, ist die Barrierewirkung der Beschichtung beispielsweise bestimmbar in einem Test, bei welchem ein Tropfen eines fluiden Mediums, z.B. Wasser, auf die Beschichtung aufgebracht wird und anschließend für mindestens 10 Sekunden einwirkt und nach erfolgter Einwirkung abgewischt wird, wobei bei der Betrachtung der Beschichtung durch das Substrat hindurch die Einwirkstelle des Tropfens als solche nicht erkennbar ist, wenn dieser Test bestanden ist.

25

Derartige Prüfverfahren sind allgemein unter dem Begriff der Sichtprüfung bekannt und erfolgen in Anlehnung an die einschlägigen Normen, so die DIN EN 1330-10, DIN 25435-2 sowie DIN EN 13018. Vorliegend wird eine direkte oder indirekte Sichtprüfung durch einen Prüfer favorisiert. Bei der direkten Sichtprüfung erfolgt die Prüfung mit nicht unterbrochenem Strahlengang zwischen dem Auge des Prüfers und der zur prüfenden Fläche, wohingegen bei einer indirekten Sichtprüfung infolge einer Erfassung durch der zu prüfenden Fläche durch geeignete Foto- oder

30



- Videotechnik der Strahlengang unterbrochen ist. Ferner wird eine örtliche Sichtprüfung gemäß DIN EN 13018 favorisiert, bei der eine Mindestbeleuchtungsstärke, ein Abstand zur der zu prüfenden Fläche und ein Betrachtungswinkel des Prüfers definiert werden.
- 5 Die bei der Prüfung verwendete Mindestbeleuchtungsstärke beträgt dabei wenigstens 500 lx auf der Prüffläche aus einer Entfernung von weniger als 600 mm. Der Betrachtungswinkel des Prüfers beträgt wenigstens 30°. Der Prüfer genügt dabei vorzugsweise den in den einschlägigen Normen, etwa der DIN EN 13018 und der der EN 473 festgelegten Anforderungen.
- 10 Ein solches Testverfahren ist insbesondere deshalb bevorzugt, weil es auf einfache Weise an die jeweiligen Einsatzfelder der beschichteten Glas- oder Glaskeramik-Substrate angepasst werden kann. Beispielsweise wird die Einwirkzeit in der Regel in Abhängigkeit vom jeweils betrachteten fluiden Medium ausgewählt und kann auch mehr als 10 Sekunden betragen.
- 15 Fluide im Sinne der vorliegenden Offenbarung umfassen vorzugsweise Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, wässrige Flüssigkeiten, Alkohole, auf diesen Flüssigkeiten basierende oder diese Flüssigkeiten umfassende Flüssigkeiten, wie beispielsweise Fensterreiniger, und/oder Öle sowie Wasserdampf.
- 20 Eine bevorzugte Vorgehensweise zur Durchführung einer Sichtprüfung durch einen Prüfer wie vorstehend erläutert mit dem Ziel, die Wasserdichtigkeit bzw. die Feuchtedichtigkeit einer Beschichtung gemäß der vorliegenden Offenbarung festzustellen, umfasst dabei die folgenden Schritte:
- 25 - Aufbringen einer Flüssigkeit auf einen Bereich auf der Oberfläche der Beschichtung des Substrates,  
- Einwirken der Flüssigkeit für die Dauer von 15 Sekunden,  
- Abwischen der Restfeuchte der Flüssigkeit mit einem trockenen Lappen,  
- Umdrehen des Substrates, so dass die Beschichtung auf der dem Prüfer abgewandten
- 30 Seite des Substrates angeordnet ist, und  
- Prüfen mittels Sichtprüfung, ob eine Farbänderung in dem Bereich oder einem an diesen Bereich angrenzenden Bereich erkennbar ist, wobei

- a) die Sichtprüfung bei Tagesslicht gemäß Normlichtart D65 erfolgt oder unter Beleuchtung wie einer Glühlampe, Energiesparlampe, Leuchtstofflampe, oder einer Leuchtdiode,
- 5 b) die Beleuchtungsstärke dabei wenigstens 500 lx beträgt bei einer Entfernung zur Beschichtung, also zur Prüffläche, von weniger als 600 mm, und
- c) der Betrachtungswinkel des Prüfers zwischen 5° und 90°, vorzugsweise bei wenigstens 30°, liegt, wobei bei dem erfindungsgemäßen Glas-oder
- 10 Glaskeramiksubstrat bei der Betrachtung der Beschichtung durch das Substrat hindurch die Einwirkstelle des Tropfens nicht störend sichtbar und insbesondere als solche nicht erkennbar ist.

Die vorstehend genannte Sichtprüfung umfasst dabei insbesondere die Prüfung, ob ein Wasserrand und/oder ein Wasserfleck von der der beschichteten Seite gegenüberliegenden

15 Seite des Substrates aus sichtbar ist.

Vorzugsweise werden die vorstehend genannten Schritte der Sichtprüfung mit unterschiedlichen Flüssigkeiten, also Fluiden, umfassend Wasser, Alkohol und/oder Fensterreiniger (z.B. „Sidolin“ oder „Ajax“), durchgeführt

20 Bevorzugt weist das Glas- oder Glaskeramik-Substrat einen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, bevorzugt einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von weniger als  $5 \cdot 10^{-6}/K$  im Temperaturbereich von 20°C bis 700°C auf.

Als thermischer Ausdehnungskoeffizient ist im Rahmen der vorliegenden Offenbarung der nominale mittlere thermische Längenausdehnungskoeffizient gemäß ISO 7991 bezeichnet, welcher in statischer Messung bestimmt ist.

25

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Offenbarung ist die Beschichtung als hochtemperaturstabile, selbstversiegelnde Beschichtung ausgebildet.

30

Als selbstversiegelnd wird eine Beschichtung vorliegend dann bezeichnet, wenn keine weitere Beschichtung notwendig ist, um eine ausreichende Dichtigkeit gegenüber dem Ein- bzw.

Durchtritt von Fluiden zu verhindern. Die Schicht weist also gegenüber Fluiden eine Barrierewirkung auf. Die Poren umfassende Beschichtung gemäß Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung ist somit selbstversiegelnd, beispielsweise als Barriere gegenüber dem Durchtritt von Fluiden, ausgebildet.

5

Zudem zeichnet sich eine hochtemperaturstabile Beschichtung dadurch aus, dass sie bei Verwendung auf einer Kochplatte bei der normalen, bestimmungsgemäßen Erhitzung von dieser durch IR-Strahlung oder Induktionserhitzung nach dem Abkühlen keine Veränderung in der Farbe, der Adhäsion an das Substrat oder in der Transmission im Vergleich zu vor der Erhitzung aufweist.

10

Als hochtemperaturstabil wird daher im Rahmen der vorliegenden Offenbarung eine Beschichtung insbesondere dann bezeichnet, wenn sie nach einer thermischen Belastung, beispielsweise einer Belastung zur Überprüfung der IR-Heizstrahler-Tauglichkeit oder der Induktionseignung wie vorstehend ausgeführt, keine im Rahmen der Messgenauigkeit signifikanten Abweichungen beispielsweise der Transmission, insbesondere von  $T_{\text{vis}}$  (in-line-Transmission) im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts (von ungefähr 380 nm Wellenlänge bis kleiner oder gleich 700 nm), der Festigkeit, insbesondere bestimmt mit dem Wert des Kugelfalltests, und/oder der Barrierewirkung gegen den Durchtritt von Fluiden zwischen dem Zustand vor der thermischen Belastung und dem Zustand nach thermischer Belastung aufweist.

15

20

Im Rahmen der vorliegenden Offenbarung werden die Begriffe der Schicht bzw. der Beschichtung in dem Sinne synonym verwendet, dass eine Schicht, sofern nicht ausdrücklich anders bezeichnet, ebenso wie eine Beschichtung jeweils als Materiallage, welche durch einen Auftrag eines Beschichtungsmaterials, beispielsweise einer Druckfarbe, auf ein Substrat erhalten worden ist, angesehen wird, mithin also sowohl eine Schicht als auch eine Beschichtung jeweils eine durch ein Beschichtungsverfahren erhaltene Materiallage ist.

25

Unter einem Substrat wird im Rahmen der vorliegenden Offenbarung ein Erzeugnis verstanden, dessen Oberfläche veredelt wird oder zu veredeln ist. Insbesondere wird unter einem Substrat ein Erzeugnis verstanden, dessen Oberfläche zu beschichten ist oder beschichtet wird.

30

Im Rahmen der vorliegenden Offenbarung ist in der Regel das Substrat dicker als die auf das Substrat aufgetragene Schicht bzw. Beschichtung ausgebildet. In der Regel kann davon ausgegangen werden, dass die Schicht eine Dicke von höchstens 500  $\mu\text{m}$  aufweist. Ein Substrat wird hingegen eine Dicke von 1 mm Dicke oder mehr aufweisen.

5

Als scheibenförmig wird ein Substrat dann verstanden, wenn seine räumliche Ausdehnung in einer Raumrichtung eines kartesischen Koordinatensystems um mindestens eine Größenordnung geringer ist als in den anderen beiden, zu dieser einen Raumrichtung senkrechten Raumrichtungen. Hierbei wird die kleinste laterale Abmessung eines Erzeugnisses, wie eines Substrats, in der Regel als Dicke bezeichnet, die beiden anderen lateralen Abmessungen in der Regel als Länge und Breite. Die lateralen Abmessungen eines Erzeugnisses, wie eines Substrats, sind durch die das Erzeugnis begrenzenden Flächen bestimmt. Sofern ein Erzeugnis, wie beispielsweise ein Substrat, scheibenförmig ausgebildet ist, weist dieses in der Regel zwei Hauptflächen auf, welche senkrecht zur Dicke des Erzeugnisses, wie des Substrats, angeordnet sind. Diese Hauptflächen werden je nach genauer räumlicher Anordnung im Falle einer horizontalen Lagerung des Erzeugnisses, wie des Substrats, als Oberseite (welche dem Betrachter zugewandt ist) und als Unterseite (die dem Betrachter abgewandte Seite des Erzeugnisses, beispielsweise des Substrats) bezeichnet; im Falle einer vertikalen Lagerung des Erzeugnisses, wie eines Substrats, hingegen in der Regel als (einem Betrachter oder Benutzer zugewandte) Vorderseite und als (einem Betrachter oder Benutzer abgewandte) Rückseite. Im Sinne der vorliegenden Offenbarung kann ein Substrat beispielsweise als ebene oder als gewölbte Scheibe vorliegen.

Unter einem Pigment wird allgemein ein Farbmittel verstanden, also eine farbgebende Substanz. Im Gegensatz zu Farbstoffen bestehen sie aus Teilchen und sind im Anwendungsmedium daher praktisch unlöslich. Pigmente können nach ihrer chemischen Struktur (anorganisch oder organisch), nach ihren optischen Eigenschaften (weiß, bunt, schwarz, Effekte) und nach ihren technischen Eigenschaften (Korrosionsschutz, Magnetismus) unterschieden werden. Der Farbreiz entsteht durch Absorption und Remission (Streuung oder Reflexion) bestimmter Frequenzanteile des sichtbaren Lichts. Maßgeblich für die Eigenschaften der Pigmente sind auch Festkörpereigenschaften wie Kristallstruktur, Kristallmodifikation, Teilchengröße und Teilchengrößenverteilung, letztere durch die spezifische Oberfläche.

Weiterhin sind solche Pigmente bekannt, welche zur Erzeugung eines bestimmten optischen Effekts, insbesondere einer metallischen Anmutung eingesetzt werden. Solche Pigmente werden auch als Effektpigmente bezeichnet. Effektpigmente umfassen beispielsweise Plättchen oder  
5 Flakes aus Metall, aus Glimmer oder aus Glas oder einem anderen anorganischen, in der Regel transparentem Material, beispielsweise  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Durch eine bestimmte Ausgestaltung der Beschichtung solcher transparenter Plättchen kann es dabei nicht nur zum Auftreten einer bestimmten Reflexion, sondern auch zum Auftreten von Farbeffekten infolge von Interferenzeffekten kommen. Beschichtungsmaterialien zur Erzeugung von bestimmten Effekten  
10 können in diesem Fall  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  umfassen. Gegebenenfalls werden als Beschichtungen auch solche Materialien verwendet, welche selbst absorbieren, beispielsweise Eisen umfassende Oxide.

Ein Beispiel für solche Effektpigmente sind die unter der Marke „Iriodin“ bekannten, auf Glimmer  
15 basierenden Effektpigmente.

Unter einer Suspension wird im Rahmen der vorliegenden Offenbarung eine Aufschlammung eines festen Bestandteils in einer Flüssigkeit verstanden. Beispielhaft umfasst sind vom Begriff der Suspension insbesondere Schlicker, wobei mit einem Schlicker hierbei die Aufschlammung  
20 von im Wesentlichen, also zu mindestens 95 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt, anorganischen Material besteht in einer Flüssigkeit. Die Flüssigkeit selbst kann wässrig sein, aber auch organisch ausgebildet sind, beispielsweise ein organisches Lösungsmittel umfassen. Üblicherweise haben solche Schlicker einen Feststoffgehalt zwischen 40 Gew.-% und 80 Gew.-% Feststoffgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Schlickers.

25 Im Sinne der vorliegenden Offenbarung sind vom Begriff der Suspension beispielhaft auch Druckfarben oder Druckpasten umfasst, welche ein Anpastverhältnis (Pulver:Medium) von 10:12 bis zu 10:2,5 aufweisen sowie Viskositäten (bestimmt mit Plattenviskosimeter), die zwischen 2000 und 10000 mPas bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 200/s liegen. .

30  $T_g$  bezeichnet die Glastemperatur oder Transformationstemperatur eines Glases. Die Transformationstemperatur  $T_g$  ist bestimmt durch den Schnittpunkt der Tangenten an die beiden

Äste der Ausdehnungskurve beim Messung mit einer Heizrate von 5K/min. Dies entspricht einer Messung nach ISO 7884-8 bzw. DIN 52324.

5 Beispielhaft kann die Beschichtung der vorliegenden Offenbarung eine Glasur oder eine Emaille umfassen. Als Glasur werden in der Regel Überzugsmassen bezeichnet, welche aus einem klaren oder eingefärbten Glas, welches auch als Glasfluss bezeichnet wird, bestehen. Emailen sind Überzugsmassen, die neben einem Glasfluss zusätzlich Materialien, beispielsweise Farb- und/oder Effektpigmente, umfassen.

10 Auch Glasuren und Emailen sind bereits seit langem bekannt. Sie werden bei Temperaturen, welche in der Regel zur Vermeidung von Verformungen beim Brand unterhalb der Erweichungstemperatur des zu beschichtenden Substrates liegen, eingebrannt, wobei die jeweilige Zusammensetzung des Glasflusses aufschmilzt und sich stabil mit der Oberfläche des zu beschichtenden Substrats verbindet. Der Brand dient auch der Verflüchtigung eingesetzter  
15 organischer Hilfsstoffe, welche beispielsweise als Suspensionsmitteln für den Auftrag der Überzugsmasse eingesetzt werden.

Bei der Beschichtung der Glas- oder Glaskeramik-Substrate, welche einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $5 \cdot 10^{-6}/K$  oder mehr aufweisen, ist es möglich, Glasuren oder  
20 Emailen mit angepassten thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu finden. Für Substrate jedoch, welche eine niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, ist dies nicht möglich. Um eine kritische Reduktion der Festigkeit des Substrats zu vermeiden, wird daher die Beschichtung der vorliegenden Offenbarung so ausgestaltet, dass diese Poren umfasst. Dafür umfasst die Suspension der vorliegenden Offenbarung neben dem Glaspulver ein Mittel, welches  
25 sich bei Temperaturerhöhung unter Bildung einer flüchtigen Substanz zersetzt.

Beispielhaft kann die geschlossene Poren umfassende Beschichtung der vorliegenden Offenbarung daher gemäß einer Ausführungsform auch als Schaumemaille ausgebildet sein.

30 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Offenbarung ist das Substrat scheibenförmig ausgebildet, wobei die Dicke des Substrats zwischen mindestens 1 mm und höchstens 10 mm,

bevorzugt zwischen mindestens 2 mm und höchstens 5 mm und besonders bevorzugt zwischen mindestens 2 mm und höchstens 4 mm beträgt.

- 5 Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist die geschlossene Poren umfassende Beschichtung auf der Seite des Substrats angeordnet, welche im bestimmungsgemäßen Gebrauch vom Benutzer abgewandt ist. Insbesondere kann eine solche Beschichtung auf der Rückseite einer Sichtscheibe, wie einer Sichtscheibe einer Backofentür, oder einer Kamin.- oder Ofensichtscheibe angeordnet sein.
- 10 Bevorzugt ist die Beschichtung lateral strukturiert so aufgebracht, dass mindestens ein Bereich des Glas-oder Glaskeramik-Substrats frei von der Beschichtung ist. Beispielsweise ist dies dann von Vorteil, wenn elektrooptische Anzeigeelemente, wie beispielsweise Displays, am Substrat angeordnet sind.
- 15 Die Erfinder gehen davon aus, dass die Beschichtung umfassend die geschlossenen Poren nach der vorliegenden Offenbarung eine gewisse IR-Reflexion in der Form aufweist, dass eine Erniedrigung der Temperatur einer Seite, insbesondere der unbeschichteten Vorderseite einer Sichtscheibe (die dem Backofeninneren abgewandte Seite bei einer Backofentür, bzw. die dem Kamin abgewandte Seite, beim Kamin), beispielsweise einer Backofensichtscheibe, wie die
- 20 Sichtscheibe einer Backofentür, oder die Sichtscheibe in einem Kamin oder einem Ofen, im Vergleich zu einer Beschichtung, welche keine Poren oder nur sehr wenige Poren, insbesondere keine oder nur sehr wenige geschlossene Poren umfasst, vorliegt.

- 25 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Offenbarung umfasst die Beschichtung Farb- und/oder Effektmittel, insbesondere ein Farbpigment und/oder ein Effektpigment, vorzugsweise ein IR-reflektierendes Farbpigment.

- Als Pigmente können beispielsweise fargebende Pigmente in Form von Metalloxiden eingesetzt werden, insbesondere Metalloxide mit Spinellstruktur, beispielsweise Cobalt umfassende
- 30 Spinelle, insbesondere Cobalt-Aluminium-Oxid/-Spinell, Cobalt-Aluminium-Zink-Oxid/-Spinell, Cobalt-Aluminium-Silizium-Oxid/-Spinell, Cobalt-Titan-Oxid/-Spinell, Cobalt-Chrom-Oxid/-Spinell, Cobalt-Aluminium-Chrom-Oxid/-Spinell, Cobalt-Nickel-Mangan-Eisen-Chrom-Oxid/-Spinell,

Cobalt-Nickel-Zink-Titan-Aluminium-Oxid/-Spinell, Chrom-Eisen-Nickel-Mangan-Oxid/-Spinell, Cobalt-Eisen-Chrom-Oxid/-Spinell, Nickel-Eisen-Chrom-Oxid/-Spinell, Eisen-Mangan-Oxid/-Spinell, Kupfer-Chrom-Spinell, Zirkon-Silizium-Eisen-Oxid/-Spinell, sowie weitere Oxide, beispielsweise Eisenoxide, Eisen-Chrom-Oxide, Eisen-Chrom-Zinn-Titan-Oxide, Nickel-Chrom-Antimon-Titan-Oxid oder Titanoxid. Selbstverständlich sind auch Mischungen dieser Pigmente möglich, insbesondere zur Erzielung besonderer Farbeindrücke. Ebenfalls kann Graphit als Pigment verwendet werden.

Gemäß einer Ausführungsform der Offenbarung kann die Beschichtung ein IR-reflektierendes Farbpigment umfassen. Unter einem IR-reflektierenden Farbpigment wird hierbei insbesondere ein Farbpigment verstanden, welches bei einer Wellenlänge von 1500 nm eine Remission von zumindest 50% aufweist. Durch die hohe Remission der Infrarot (IR)-Strahlung wird somit ein großer Teil der Wärmestrahlung remittiert bzw. Die Remission wurde hierbei gemäß der Messnorm ISO 134 68 bestimmt.

Des Weiteren weist das Pigment in dieser Weiterbildung einen TSR-Wert von zumindest 20% auf. Der TSR-Wert (*total solar reflectance*) gibt dabei Auskunft über den prozentualen Anteil der reflektierten elektromagnetischen Strahlung im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 2500 nm und wird gemäß den Messnormen ASTM G 173 bestimmt.

Es hat sich hierbei gezeigt, dass ein hoher TSR-Wert der Pigmente das Remissionsverhalten einer aus der Paste hergestellten Beschichtung auch gegenüber der langwelligeren Wärmestrahlung beeinflusst. Hierbei ist ein hoher TSR-Wert vorteilhaft, um eine hohe Remission der Wärmestrahlung, d.h. von elektromagnetischer Strahlung im Bereich von 1 bis 4  $\mu\text{m}$  zu erhalten. Dies ist insofern überraschend, da die Wellenlängenbereiche der Wärmestrahlung und der Wellenlängenbereich, der für die Ermittlung des TSR-Wertes relevant ist, nur teilweise überlappen. Insbesondere bezieht sich der TSR-Wert als Transmissionswert für die solare Strahlung auch auf den Wellenlängenbereich von 200 nm bis 1000 nm, und damit auf wesentlich geringere Wellenlängen.

Gemäß einer Ausführungsform weist die Paste zumindest ein IR-reflektierendes Pigment einen TSR-Wert von zumindest 25 % auf. Alternativ oder zusätzlich weist das Pigment bei einer



Wellenlänge von 1500 nm eine Remission gemessen gemäß ISO 134 68 von zumindest 60% oder sogar von zumindest 70 % auf.

5 Eine Ausführungsform sieht vor, dass die Partikel des IR-reflektierenden Pigments eine Größenerteilung mit einem d50-Wert im Bereich von 0,5 µm bis 2 µm aufweisen. Die geringe Partikelgröße ermöglicht hierbei einen Auftrag der Paste auch mit engmaschigen Sieben, beispielsweise mit Sieben mit einer Fadenzahl von 77 Fäden/cm oder sogar 100 Fäden/cm, so dass mit der Paste Beschichtungen bzw. Dekore mit hoher graphischer Auflösung mittels Siebdruck erzeugt werden können. Zudem bestimmt die Maschenweite des verwendeten Siebes  
10 zusammen mit dem Ölanteil und den Pulverdichten die Schichtdicke der Beschichtung nach dem Einbrand. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weisen die IR-reflektierenden Pigmente eine Partikelgrößenverteilung mit einem d50-Wert im Bereich von 0,8 µm bis 1,8 µm auf. Gemäß einer Ausführungsform weisen die IR-reflektierenden Pigmente Partikel mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 1,1 bis 8 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt im Bereich von 1,8 bis 4,5 m<sup>2</sup>/g auf.

15

In der nachfolgenden Tabelle sind beispielhaft einige beim Siebdruck verwendeten Siebe aufgeführt.

Siebbezeichnung im Text	Fadenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Garndurchmesser nominal (µm)	Maschenweite (µm)
77T	77	55	67
90T	90	48	55
100T	100	40	37

20

Durch die pigmenthaltige Beschichtung soll Strahlung möglichst gut reflektiert oder remittiert werden um auf diese Weise ein möglichst wenig erwärmtes Glas oder eine möglichst wenig erwärmte Glaskeramik des jeweiligen beschichteten Substrats bereitzustellen. Im Rahmen der vorliegenden Offenbarung soll insbesondere demgegenüber Reflexion und Remission in einem  
25 Wellenlängenbereich, der einer Temperatur von ca. 150° C bis maximal 500° C entspricht, möglichst hoch sein.

Für die abgestrahlte Leistung bei verschiedenen Wellenlängen wird jeweils angenommen, dass diese in Form von Schwarzkörperstrahlung vorliegt, bei welcher das abgestrahlte Spektrum durch Angabe der Temperatur definiert ist. Folglich können die vorliegend offenbarten Temperaturen entsprechenden Spektren von Schwarzkörperstrahlern mit hoher Genauigkeit zugeordnet werden.

Eine solche Ausführung eines Glas- oder Glaskeramikssubstrats mit einer Beschichtung führt dazu, dass auf diese Weise auch die Reflexion von Wärmestrahlung steuerbar ist. Besonders vorteilhaft ist dies dann, wenn das Glas- oder Glaskeramikssubstrat beispielsweise als Sichtscheibe für einen Ofen, wie einen Backofen, oder als Kaminsichtscheibe, oder beispielsweise als Sichtscheibe für einen sonstigen Verbrennungsraum ausgestaltet ist. Durch die Ausgestaltung der Beschichtung als ein IR-reflektierendes Farbpigment umfassend ist es möglich, die Reflexion von Wärmestrahlung, also IR-Strahlung, in den Ofenraum, beispielsweise in einen Backofen oder in einen Kamin oder in einen Verbrennungsraum hinein, zu erhöhen. Auf diese Weise können beispielsweise Verbrennungsvorgänge effizienter gestaltet werden, oder es ist möglich, den Energieverbrauch beispielsweise eines Backofens zu verringern, da weniger Wärmestrahlung durch die Scheibe hindurch nach außen abgeführt wird. Durch eine solche Ausgestaltung kann eine weitere Erniedrigung der Temperatur an der Vorderseite eines beschichteten Glas- oder Glaskeramikssubstrats erhalten werden.

Es hat sich gezeigt, dass insbesondere chromhaltige Farbpigmente, wie ein chromhaltiges Eisenoxid, ein chromhaltiger Hämatit und/oder einen Chrom-Eisen-Nickel-Spinell und/oder ein Cobaltchromitspinell und/oder Indiummanganyttriumoxid und/oder Niobiumsulfid und/oder Zinnzinktitanat und/oder Cobalttitanatspinell solche IR-reflektierenden Eigenschaften aufweisen. Vorzugsweise werden IR-reflektierende Farbpigmente mit einer schwarzen oder schwarz-braunen Färbung verwendet.

Die entsprechenden Pigmente weisen insbesondere eine hohe thermische Stabilität und eine hohe chemische Inertheit gegenüber den Glasbestandteilen des Glaspulvers in der Paste auf, was in Hinblick auf den Einbrand der Paste zur Herstellung der entsprechenden Emaillebeschichtung besonders vorteilhaft ist. So wird gemäß einer Ausführungsform die mögliche maximale Einbrandtemperatur nicht durch die Stabilität der Pigmente begrenzt. Dies

ermöglicht in einer Weiterbildung der Erfindung den Einbrand der Paste auf einem Glas- oder Glaskeramiks substrat bei hohen Temperaturen im Bereich von 500 bis 1000°C, so dass während des Einbrandvorgangs der Schicht das Glassubstrat thermisch vorgespannt werden kann.

5 Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von chromhaltigen Farbpigmenten als IR-reflektierendes Farbpigment herausgestellt. Vorzugsweise umfasst die Beschichtung als IR-reflektierendes Farbpigment ein chromhaltiges Eisenoxid, einen chromhaltigen Hämatit und/oder einen Chrom-Eisen-Nickel-Spinell. Diese Farbpigmente haben sich in Hinblick auf ihre spektralen Eigenschaften, insbesondere in Hinblick auf die Remission im IR-Bereich sowie in Hinblick auf  
10 ihre Temperaturstabilität als vorteilhaft herausgestellt. Hierbei ist die Temperaturstabilität dieser Farbpigmente nicht nur für die Verwendung des beschichteten Substrates, beispielsweise in einer Backofentür oder in einer Kaminsichtscheibe, sondern auch für den Herstellungsprozess der entsprechenden Beschichtung, welcher den Einbrand bei Temperaturen im Bereich von 500°C bis 1000°C umfasst, relevant.

15 Bevorzugt weist das IR-reflektierende Farbpigment eine schwarze oder schwarz-braune Färbung auf. Insbesondere wird das IR-reflektierende Farbpigment ausgewählt aus der Gruppe mit den Elementen der Pigmente CI Brown 29, CI Green 17 und Black CI 7.

20 Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung weist das in der Paste enthaltene Glaspulver eine Partikelgrößenverteilung mit einem d50-Wert im Bereich von 0,1 µm und 3 µm und insbesondere im Bereich zwischen 0,1 µm und 2 µm auf. Entsprechende Partikelgrößen gewährleisten eine homogene Verteilung der Pigmente sowie die Ausbildung einer weitgehend homogenen Glasschicht während des Einbrandvorgangs.

25 Das Glas in der Paste enthält bevorzugt Zinkoxid und/oder Bismutoxid. Als besonders vorteilhaft haben sich hierbei Glaspulver herausgestellt, die einen Gehalt an Zinkoxid im Bereich von 0,1 bis 70 Gew.-% und insbesondere einen Zinkoxidgehalt im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-% aufweisen. Alternativ oder zusätzlich enthält das Glaspulver 0,1 bis 70 Gew.-% und insbesondere 8 bis 70  
30 Gew.-% Bismutoxid. Der Gehalt an Zinkoxid bzw. Bismutoxid in den oben beschriebenen Ausführungsformen wirkt sich dabei insbesondere vorteilhaft auf die Erweichungstemperatur des Glases aus. Gemäß einer Weiterbildung dieser Ausführungsformen weisen die Glaspulver

Erweichungstemperaturen im Bereich von 500 bis 950 °C. Bevorzugt ist die Erweichungstemperatur kleiner als 800 °C, oder sogar kleiner als 750 °C und besonders bevorzugt kleiner als 680 °C, jedoch mehr als 450°C auf. Durch die niedrigen Erweichungstemperaturen erfolgt bereits bei geringen Einbrandtemperaturen die Ausbildung einer homogenen Glasmatrix bzw. eines Glasflusses aus dem Glaspulver. Somit können  
 5 Glassubstrate mit unterschiedlichen Glaszusammensetzungen (und somit unterschiedlichen Erweichungstemperaturen) mit der Paste beschichtet werden, ohne dass beim Einbrand die Viskosität des zu beschichtenden Glassubstrats erniedrigt wird.

10 Zudem wird durch den Gehalt an Bismutoxid im Glas die chemische Resistenz entsprechenden, d.h. der mit der Paste hergestellten, Beschichtung erhöht.

Da die Glasmatrix bzw. der Glasfluss in der Beschichtung des beschichteten Substrates die gleiche Zusammensetzung wie das Glaspulver in der Paste aufweist, gelten die Angaben  
 15 bezüglich der Zusammensetzung des Glaspulvers entsprechend auch für die Zusammensetzung der Glasmatrix in der Beschichtung in einigen Ausführungsformen bzw. Weiterbildungen.

Gemäß einer Ausführungsform dieser Weiterbildung weist das Glaspulver in der Paste bzw. die Glasmatrix der entsprechenden Beschichtung folgende Zusammensetzung in Gew.-% auf:

20

	SiO <sub>2</sub>	30-75	bevorzugt 44-75
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-25	bevorzugt 0,2-25, besonders bevorzugt von 2-25
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-30	bevorzugt 1-30, besonders bevorzugt 5-30
	Li <sub>2</sub> O	0-12	
25	Na <sub>2</sub> O	0-25	bevorzugt 0-15
	CaO	0-12	
	MgO	0-9	
	BaO	0-27	
	SrO	0-4	
30	ZnO	0-35	bevorzugt 0-20
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5	
	TiO <sub>2</sub>	0-10	bevorzugt 0-5

	ZrO <sub>2</sub>	0-7	
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-1	
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-1,5	
	F	0-3	
5	Cl	0-1	bevorzugt 0
	H <sub>2</sub> O	0-3.	

Bevorzugt weist das Glas einen Mindestgehalt an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 0,2 Gew.-%, bevorzugt von mindestens 2 Gew.-% auf. Alternativ oder zusätzlich weist das Glas einen Gehalt von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von  
 10 zumindest 1 Gew.-%, bevorzugt mindestens 5 Gew.-% auf.

Es hat sich weiterhin als vorteilhaft herausgestellt, wenn das Glas mindestens 1 Gew.-% eines Alkalioxides, ausgewählt aus der Gruppe von Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O oder Mischungen dieser Oxide enthält.  
 15

Alternativ oder zusätzlich umfasst das Glas mindestens 1 Gew.-% eines weiteren Oxids oder einer Mischung von Oxiden, ausgewählt aus der Gruppe von CaO, MgO, BaO, SrO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, und TiO<sub>2</sub>.

20 Gemäß einer anderen Weiterbildung weist das Glas folgende Zusammensetzung in Gew.-% auf:

	SiO <sub>2</sub>	6-65, bevorzugt 10-65, besonders bevorzugt 15-65
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-20
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-40, bevorzugt 1-30, besonders bevorzugt 3-30
25	Li <sub>2</sub> O	0-12
	Na <sub>2</sub> O	0-18
	K <sub>2</sub> O	0-17
	CaO	0-17
	MgO	0-12
30	BaO	0-38
	SrO	0-16
	ZnO	0-70

	TiO <sub>2</sub>	0-5	
	ZrO <sub>2</sub>	0-5	
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-75	bevorzugt 0-60, besonders bevorzugt 5-60, ganz besonders bevorzugt 10-60
5	CoO	0-5	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5	
	MnO	0-10	
	CeO <sub>2</sub>	0-3	
	F	0-3	
10	Cl	0-1	
	H <sub>2</sub> O	0-3.	

In einer bevorzugten Ausführungsform der Weiterbildung weist das Glas einen Mindestgehalt an SiO<sub>2</sub> von 10 Gew.-%, bevorzugt von mindestens 15 Gew.-% auf. Alternativ oder zusätzlich weist das Glas einen Mindestgehalt an Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 5 Gew.-%, bevorzugt von mindestens 10 Gew.-% auf. Alternativ oder zusätzlich enthält das Glas zumindest 1 Gew.-%, bevorzugt zumindest 3 Gew.-% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vorzugsweise beträgt der Gesamtgehalt der Alkalioxide Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O zumindest 1 Gew.-%.

Das in der Paste enthaltene Glas bzw. der Glasfluss in der entsprechenden Beschichtung kann insbesondere ein alkalifreies Glas, ein alkalihaltiges Glas, ein Silikatglas, ein Borosilikatglas, ein Zinksilikatglas, ein Zinkboratglas, ein Zinkborsilikatglas, ein Bismutborsilikatglas, ein Bismutboratglas, ein Bismutsilikatglas, ein Phosphatglas, ein Zinkphosphatglas, ein Aluminosilikatglas oder ein Lithiumaluminosilikatglas sein. Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung weist die Paste Glaspulver mit unterschiedlichen Glaszusammensetzungen auf.

Gemäß einer Ausführungsform dieser Weiterbildung weist die Beschichtung bei einer Wellenlänge von 1500 nm eine Remission von zumindest 35%, gemessen gemäß der Messnorm ISO 134 68, auf.

30

Es hat sich hierbei gezeigt, dass ein hoher TSR-Wert der Pigmente in der Beschichtung das Remissionsverhalten der hergestellten Beschichtung auch gegenüber der Wärmestrahlung

beeinflusst. Hierbei hat sich ein hoher TSR-Wert als vorteilhaft für die Remission von Wärmestrahlung eines Temperaturbereiches von 200 bis 475 °C herausgestellt. Dies ist insofern überraschend, da die korrespondierende Wellenlänge für den oben genannten Temperaturbereich ihr Maximum im Bereich von 1 µm bis 4 µm aufweist, der TSR-Wert sich  
5 dagegen auf das solare Spektrum mit wesentlich geringeren Wellenlängen im Bereich von 200 nm bis 1000 nm bezieht. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist das Pigment einen TSR-Wert von zumindest 25 % auf.

Die Pigmente sind hierbei homogen in der Glasmatrix, im Folgenden auch als Glasfluss  
10 bezeichnet, verteilt. Gemäß einer Ausführungsform weisen die Pigmente eine Partikelgrößenverteilung mit einem d50-Wert im Bereich von 0,5 µm bis 2 µm, bevorzugt im Bereich von 0,8 µm bis 1,8 µm auf. Gemäß dieser Ausführungsform weisen die Pigmente somit eine Partikelgröße auf, die unterhalb der Wellenlänge der zu reflektierenden Wärmestrahlung liegt. Überraschenderweise zeigt die Schicht dennoch eine hohe Remission für Strahlung im IR-  
15 Bereich. So weisen die erfindungsgemäßen Schichten bei einer Wellenlänge von 1500 nm eine Remission von zumindest 35% auf. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Remission bei 1500 nm zumindest 40% oder sogar zumindest 45%.

In einer nochmals weiteren Ausführungsform weist die Beschichtung zumindest ein erstes und  
20 ein IR-reflektierendes Farbpigment auf. Durch das zweite IR-reflektierende Farbpigment kann insbesondere der Farbort der Beschichtung eingestellt werden. Bevorzugt umfasst die Beschichtung als zweites IR-reflektierendes Farbpigment einen Cobaltchromitspinell, ein Indiummanganyttriumoxid, ein Niobiumsulfelzinnoxid, ein Zinnzinktitanat und/oder einen Cobalttitanatpinell. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung eines der Farbpigmente  
25 aus der Gruppe mit den Elementen CI Pigment Blue 36, CI Pigment Blue 86, CI Pigment Yellow 227, CI Pigment Yellow 216, CI Pigment Green 26 und CI Pigment Green 50 herausgestellt. Vorzugsweise beträgt der Anteil am zweiten IR-reflektierenden Pigment in der Beschichtung 0,75 bis 18,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 4,5 und 14 Gew.-%. Gemäß einer Ausführungsform beträgt das Volumen-Verhältnis zwischen dem Volumen des zweiten Pigments zum Volumen des  
30 ersten Pigments 0,03 bis 0,6, bevorzugt 0,05 bis 0,56 und besonders bevorzugt 0,14 bis 0,47.

Durch eine solche Ausgestaltung kann neben einer weiteren Erniedrigung der Temperatur an der Vorderseite eines beschichteten Glas- oder Glaskeramikssubstrats durch das zweite IR-reflektierende Pigment zudem der Farbort der Beschichtung eingestellt werden.

- 5 Als Effektpigmente werden bevorzugt Plättchen- oder stäbchenförmige Pigmente verwendet, beispielsweise auf Glimmer- oder Iridinbasis.

- Vorteilhaft umfasst das Substrat ein oxidisches Glas oder eine oxidische Glaskeramik, bevorzugt ein silikatisches Glas oder eine silikatische Glaskeramik, besonders bevorzugt eine Lithium-  
10 Aluminium-Silikat-Glaskeramik

Gemäß einer weiteren Ausführungsform umfasst das Substrat ein Kalknatronglas oder ein Borosilikatglas. Bevorzugt ist das Glas zur Festigkeitserhöhung thermisch vorgespannt.

- 15 Die Beschichtung kann auch organische Substanzen umfassen. Dabei handelt es sich in der Regel um nicht vollständig zersetzte Rest organischer Verbindungen, welche der Suspension zugesetzt wurden, beispielsweise in Form von Lösungsmitteln. Auch kann es sich dabei um die Reste nicht vollständig zersetzter, organisch basierter Blähmittel handeln. Gemäß einer Ausführungsform ist die Beschichtung im Wesentlichen anorganisch ausgebildet. Im  
20 Wesentlichen anorganisch bedeutet hierbei, dass die Beschichtung mindestens 95 Gew.-% anorganische Bestandteile umfasst, bevorzugt mindestens 98 Gew.-% anorganische Bestandteile und besonders bevorzugt mindestens 99 Gew.-% anorganische Bestandteile. Ganz besonders bevorzugt beträgt der Anteil der anorganischen Bestandteile der Beschichtung 99,9 Gew.-% oder mehr.

- 25 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Offenbarung sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrats sowie der Beschichtung so aufeinander abgestimmt, dass der resultierende thermische Ausdehnungskoeffizient der Beschichtung und der thermische Ausdehnungskoeffizient des Substrats voneinander um nicht mehr als  $4 \cdot 10^{-6}/K$  im  
30 Temperaturbereich von 20°C bis 700°C voneinander abweichen.



Hierbei wird hinsichtlich der Beschichtung auf den resultierenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten abgestellt, da es sich bei der Beschichtung in der Regel um ein inhomogenes Material, welches Materialien mit unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten umfasst, insbesondere einen Glasfluss sowie Poren und optional ein Pigment und/oder sonstige Bestandteile. Beachtlich ist also insofern nicht der resultierende thermische Ausdehnungskoeffizient, welcher durch das Poren umfassende Gefüge sowie die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Bestandteile der Beschichtung resultiert.

Gemäß einer Ausführungsform der Offenbarung weist der resultierende thermische Ausdehnungskoeffizient der Beschichtung einen Wert zwischen höchstens  $9 \cdot 10^{-6}/K$  und mindestens  $3 \cdot 10^{-6}/K$  auf.

Beispielsweise kann die Glaskeramik als transparente, nicht volumengefärbte Glaskeramik ausgebildet sein. Beispielhaft kann die Glaskeramik eine Zusammensetzung aus einem der folgenden Zusammensetzungsbereich in Gew.-% aufweisen:

Elementoxid	Glaskeramik Zusammensetzung	
	Bereich 1	Bereich 2
SiO <sub>2</sub>	66-70	50-80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	>19,8-23	12-30
Li <sub>2</sub> O	3-4	1-6
MgO	0-1,5	0-5
ZnO	1-2,2	0-5
BaO	0-2,5	0-8
Na <sub>2</sub> O	0-1	0-5
K <sub>2</sub> O	0-0,6	0-5
TiO <sub>2</sub>	2-3	0-8
ZrO <sub>2</sub>	0,5-2	0-7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-1	0-7
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Übliche Mengen	0-4
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Übliche Mengen	0-2
CaO	0-0,5	0
SrO	0-1	0

Beispielhaft können weiterhin solche Glaskeramiken zum Einsatz kommen, welche unter den Namen CERAN®, beispielsweise CERAN® Cleartrans oder Zerodur vertrieben werden.

Beispielhaft kann das Glassubstrat eine Zusammensetzung aus einem der folgenden Zusammensetzungsbereich in Gew.-% aufweisen:

Elementoxid	Glas Substrat Zusammensetzung (wt%)			
	Bereich 1	Bereich 2	Bereich 3	Bereich 4
SiO <sub>2</sub>	60-80	60-85	40-55	65-80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<2	5-15	15-30	0-5
Li <sub>2</sub> O	0-5	0-5	0-5	0-20
MgO	0-5	0-5	2-10	0-15
ZnO	0-10	0-5	0-5	0-5
BaO	0-5	0-5	0-5	0-5
Na <sub>2</sub> O	10-20	2,5-12,5	2,5-12,5	0-20
K <sub>2</sub> O	5-15	0-5	0-5	0-20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-3	12-25	12-25	0-5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-1	0-2,5	0-2,5	0-1
CaO	5-15	0-1	5-15	0-15
SrO	0-1	0-1	0-1	0-1
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Übliche Mengen	Übliche Mengen	Übliche Mengen	Übliche Mengen
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Übliche Mengen	Übliche Mengen	Übliche Mengen	Übliche Mengen

- 5 Beispielhaft können weiterhin Substrate auf Kalknatronglas-, Alumosilikatglas- oder Borosilikatglas-Basis verwendet werden. Bevorzugt ist das Glas zur Festigkeitserhöhung thermisch oder chemisch vorgespannt.

10 Gemäß einer Ausführungsform der Offenbarung weist die Beschichtung eine Dicke zwischen mindestens 0,1 µm und höchstens 500 µm, bevorzugt zwischen mindestens 1 µm und höchstens 100 µm, besonders bevorzugt zwischen mindestens 1,5 µm und höchstens 20 µm auf.

15 Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Offenbarung ist das Substrat so ausgebildet, dass die Beschichtung als für elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 nm bis 780 nm im Wesentlichen undurchlässig ausgebildet ist, insbesondere so, dass im bestimmungsgemäßen Gebrauch unterhalb des Substrats angeordnete Bauteile nicht sichtbar sind.

Im Wesentlichen undurchlässig, auch als „blickdicht“ bezeichnet, ist die Beschichtung dann ausgebildet, wenn  $\tau_{\text{vis}}$  (in-line-Transmission) im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts (von ungefähr 380 nm Wellenlänge bis kleiner oder gleich 700 nm) einen Wert von weniger als 10% annimmt.

5

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Offenbarung betrifft ein Verfahren, mit welchem ein Glas- oder Glaskeramik-Substrat, bevorzugt ein Substrat mit einem niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, bevorzugt mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von weniger als  $5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  im Temperaturbereich von  $20^\circ\text{C}$  bis  $700^\circ\text{C}$ , beschichtet werden kann. Die aufgetragene Beschichtung ist dabei Poren umfassend ausgebildet, sodass eine Beschichtung, welche als Barriere gegenüber dem Durchtritt von Fluiden ausgebildet ist, vorliegt.

10

Das Verfahren umfasst dabei die folgenden Schritte:

15

- a. Herstellen einer Suspension. Die Suspension umfasst ein Glaspulver sowie ein Mittel, welches sich bei Temperaturerhöhung unter Bildung einer flüchtigen Substanz zersetzt.

20

Beispielhaft sind hiervon solche Mittel umfasst, welche Gas abspalten. Bevorzugt sind die Mittel so ausgebildet, dass deren Anionen im Temperaturbereich der viskosen Schmelze des Glasflusses Gas bilden und die Kationen des Mittels ohne Beeinträchtigung der gewünschten Eigenschaften in die Glasmatrix eingebunden werden. Solche Mittel werden auch als Blähmittel oder Schäumungsmittel bezeichnet.

25

Als Blähmittel kommen insbesondere Mittel in Betracht, welche Carbide, Carbonate oder Hydrogencarbonate und Manganverbindungen umfassen. Auch Substanzen, welche als Hydroxide ausgebildet sind und/oder Kristallwasser umfassen, können als Blähmittel eingesetzt werden. Beispielsweise umfasst dies Salze, Tonminerale, Borate oder Aluminate. Auch Phosphate oder Sulfate kommen als Blähmittel in Betracht. Die genannten beispielhaften Blähmittel können allein oder in Mischungen eingesetzt werden.

30

Neben den genannten anorganischen Stoffen können auch organische Stoffe als Blähmittel Verwendung finden. Beispielsweise umfasst dies Stoffe, welche sich bei den hier betrachteten

Temperaturen unter Gasbildung zersetzen, insbesondere Tartrate wie Kaliumhydrogencarbonat, aber auch Zucker, Holzstaub, Weizenmehl oder Stärke.

5 Auch bestimmte Oxide zersetzen sich unter Abspaltung eines Gases, beispielsweise Cer(IV)oxid oder Mangan(IV)oxid.

Allgemein werden unter einem Bläh- oder Schäumungsmittel solche Mittel verstanden, welche sich bei Temperaturerhöhung unter Bildung mindestens einer bei Zersetzungstemperatur des Blähmittels flüchtigen Substanz zersetzen. Als flüchtige Substanz wird hierbei insbesondere ein  
 10 Gas verstanden. Allerdings ist dabei zu beachten, dass es möglich ist, dass die bei Zersetzungstemperatur entstehende flüchtige Substanz möglicherweise nach Abkühlung des beschichteten Substrats auf Raumtemperatur in einem anderen Aggregatzustand vorliegen kann. Sofern sich beispielsweise bei Zersetzungstemperatur aus einem Blähmittel Wasserdampf als flüchtige Substanz ausbildet, kann es sein, dass nach der Abkühlung des beschichteten  
 15 Substrats in der Pore nicht mehr Wasserdampf, sondern flüssiges Wasser vorliegt.

Da die durch die Zersetzung eines Blähmittels entstandenen Poren nach der vorliegenden Offenbarung geschlossen ausgebildet sind, wird davon ausgegangen, dass die bei Zersetzungstemperatur flüchtige Substanz zumindest partiell in den Poren der Beschichtung  
 20 vorliegen kann. Jedoch muss dies nicht notwendigerweise in flüchtiger Form sein. Es ist beispielsweise auch möglich, dass die bei Zersetzungstemperatur flüchtige Substanz bei Raumtemperatur als Kondensat vorliegt.

25 Eine beispielhafte Aufstellung geeigneter Blähmittel, welche alleine oder in Kombination eingesetzt werden könne, ist der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Substanzgruppe	Beispiele	
	Trivialname	Formel
Sulfate	Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Anhydrit, Cer(IV)sulfat-Hydrat	$\text{CaSO}_4$
		$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Carbonate	Pottasche	$\text{K}_2\text{CO}_3$
	Kalkstein	$\text{CaCO}_3$

Substanzgruppe	Beispiele	
	Trivialname	Formel
	Magnesit	MgCO <sub>3</sub>
Phosphate		Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> *10H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> *2H <sub>2</sub> O NaHPO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O
Borate	Borax	Na <sub>2</sub> [B <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ]*8H <sub>2</sub> O
Manganite	Kaliumpermanganat	KMnO <sub>4</sub>
Silikate	Tonminerale, z.B. Kaolinit	Al <sub>4</sub> [(OH) <sub>8</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ]
Carbide	Siliziumcarbid Calciumcarbid	SiC CaC <sub>2</sub>
Organische Stoffe	Kaliumhydrogentartrat Weizenmehl Kohlenhydrat, z.B. Zucker Holzstaub	KC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>6</sub>
Elemente	Kohlenstoff	C
Oxide	Cer(IV)oxid Mangan(IV)oxid Silicagel	CeO <sub>2</sub> MnO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> *xH <sub>2</sub> O
Anorganisch-organische Mischungen	Umfassend Backpulver, Dinatriumphosphat, Natriumhydrogencarbonat, Stärke	

Es hat sich gezeigt, dass besonders vorteilhafte Resultate mit Blähmitteln, welche Carbonate und/oder Phosphate umfassen, erzielt werden, insbesondere bei Schichtdicken der Beschichtung zwischen 0,1 µm und 500 µm.

5

Weiterhin konnten vorteilhafte Ergebnisse erzielt werden mit Blähmitteln, welche Stärke umfassen. Insbesondere hat sich gezeigt, dass Reisstärke, Maisstärke und Kartoffelstärke als Blähmittel besonders geeignet sind.

10

Die räumliche Ausgestaltung bzw. die Form der Poren kann durch das jeweilige verwendete Blähmittel beeinflusst werden. Hierbei können wohl poröse Emailen mit Poren mit einer weitgehend symmetrischen Struktur als auch poröse Emailen mit anisotropisch ausgebildeten Poren erhalten werden. So enthält in einer Ausführungsform der Erfindung die Paste

Calciumcarbonat als Blähmittel. Die hierdurch beim Einbrand der Paste entstehenden Poren weisen in dieser Ausführungsform symmetrische oder zumindest weitgehend symmetrische Strukturen auf, wobei die Poren weitgehend kugelförmig ausgebildet sind und einen runden oder zumindest weitgehend runden Querschnitt aufweisen. Die nachfolgende Tabelle zeigt  
5 verschiedene Blähmittel sowie die daraus resultierenden Porenformen.

Das Glaspulver ist beispielhaft ausgewählt aus folgendem Zusammensetzungsbereich in Gew.-%:

10

SiO <sub>2</sub>	30-75	bevorzugt 44-75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-25	bevorzugt 0,2-25, besonders bevorzugt 2-25
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-30	bevorzugt 1-30, besonders bevorzugt 5-30
Li <sub>2</sub> O	0-12	

15

Na <sub>2</sub> O	0-25	bevorzugt 0-15
CaO	0-12	
MgO	0-9	
BaO	0-27	
SrO	0-4	

20

ZnO	0-35	bevorzugt 0-20
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5	
TiO <sub>2</sub>	0-10	bevorzugt 0-5
ZrO <sub>2</sub>	0-7	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-1	

25

Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-1,5	
F	0-3	
Cl	0-1	bevorzugt 0
H <sub>2</sub> O	0-3.	

30

Das Glas umfasst hierbei vorteilhaft einen Mindestgehalt an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 1 Gew.-%, bevorzugt von mindestens 2 Gew.-%.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform umfasst das Glas mindestens 1 Gew.-%  $B_2O_3$ , bevorzugt mindestens 5 Gew.-%.

5 Gemäß einer nochmals weiteren vorteilhaften Ausführungsform umfasst das Glas mindestens 1 Gew.-% eines Alkalioxides, ausgewählt aus der Gruppe von  $Na_2O$ ,  $Li_2O$  und  $K_2O$  oder Mischungen dieser Oxide auf.

10 Gemäß einer nochmals weiteren vorteilhaften Ausführungsform umfasst das Glas mindestens 1 Gew.-% eines weiteren Oxids oder einer Mischung von Oxiden, ausgewählt aus der Gruppe von  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $BaO$ ,  $SrO$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ , und  $TiO_2$ .

Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist das Glas aus dem folgenden Zusammensetzungsbereich in Gew.-% ausgewählt:

15	$SiO_2$	6-65, bevorzugt 10-65, besonders bevorzugt 15-65
	$Al_2O_3$	0-20
	$B_2O_3$	0-40, bevorzugt 1-30, besonders bevorzugt 3-30
20	$Li_2O$	0-12
	$Na_2O$	0-18
	$K_2O$	0-17
	$CaO$	0-17
	$MgO$	0-12
25	$BaO$	0-38
	$SrO$	0-16
	$ZnO$	0-70
	$TiO_2$	0-5
	$ZrO_2$	0-5
30	$Bi_2O_3$	0-75    bevorzugt 0-60, bevorzugt 5-60, besonders bevorzugt 10-60
	$CoO$	0-5
	$Fe_2O_3$	0-5

	MnO	0-10
	CeO <sub>2</sub>	0-3
	F	0-3
	Cl	0-1
5	H <sub>2</sub> O	0-3.

Der Glasfluss kann weiterhin ausgewählt sein aus den folgenden Glasarten: alkalifreie Gläser, alkalihaltige Gläser, Silikatgläser, Borsilikatgläser, Zinksilikatgläser, Zinkboratgläser, Zinkborsilikatgläser, Bismutborsilikatgläser, Bismutboratgläser, Bismutsilikatgläser,  
 10 Phosphatgläser, Zinkphosphatgläser, Aluminosilikatgläser oder Lithiumaluminosilikatgläser.

Selbstverständlich ist es auch möglich, dass das Glaspulver Mischungen unterschiedlicher Gläser umfasst.

15 Beim Herstellen der Suspension ist es möglich, zunächst lediglich das Glaspulver in ein Suspendierungsmittel einzubringen. Das Suspendierungsmittel ist als Flüssigkeit ausgebildet und kann beispielsweise Wasser umfassen. Bevorzugt umfasst das Suspendierungsmittel Lösungsmittel, beispielsweise organische Lösungsmittel. Die Lösungsmittel weisen bevorzugt einen Dampfdruck von weniger als 10 bar, bevorzugt weniger als 5 bar und besonders bevorzugt  
 20 von weniger als 1 bar aufweisen. Dies umfasst beispielsweise Wasser, n-Butanol, Diethylenglykolmonoethylether, Tripropylenglykolmonomethylether, Terpeneol und n-Butylacetat, n-(n-Butoxyethoxy)ethanol, n-Methoxy-methylethoxy-propanol, n-Methoxy-methylethoxy-propanol, welche allein oder auch in Mischungen vorliegen können. Auch möglich ist der Einsatz sogenannter kommerziell erhältlicher Siebdrucköle.

25 Um die gewünschte Viskosität einstellen zu können, werden entsprechende Additive, welche anorganisch oder organisch ausgebildet sein können, verwendet. Organische Additive umfassen beispielsweise Hydroxyethyl-Cellulose und/oder Hydroxypropyl-Cellulose und/oder Xanthan und/oder Polyvinylalkohol und/oder Polyethylenalkohol und/oder Polyethylenglykol,  
 30 Blockcopolymeren und/oder Triblockcopolymeren und/oder Baumharzen und/oder Polyacrylate und/oder Polymethacrylate.



Nach dem Einbringen des Pulvers in das Suspendierungsmittel erfolgt in einem nächstens Schritt die Homogenisierung der Mischung, beispielsweise in einem Drei-Walzen-Stuhl.

5 Es ist weiterhin möglich, nun ein weiteres Pulver, welches beispielsweise das Blähmittel umfasst, in ein weiteres Suspendierungsmittel einzubringen und zu homogenisieren. Anschließend können die beiden Suspensionen miteinander vermischt werden.

10 Es ist auch möglich, zunächst eine Mischung der unterschiedlichen Pulver herzustellen, beispielsweise umfassend ein Glaspulver, ein Blähmittel sowie ein Pigment, und diese Mischung beispielsweise in einem Taumler zu homogenisieren. Anschließend kann dann dieses Pulver wie vorstehend beschriebenangepastet werden.

15 Die Suspension hat bevorzugt eine Viskosität bei einer Scherrate von 200/s, gemessen mit einem Kegel-Plattensviskosimeter, zwischen 2.000 mPas bis 20.000 mPas, bevorzugt zwischen 2.500 mPas und 15.000 mPas, besonders bevorzugt zwischen 3.000 mPas bis 10.000 mPas.

20 b. Aufbringen der Suspension auf ein Substrat, sodass zumindest ein Teil des Substrats mit der Suspension belegt sind.

Das Aufbringen der Suspension auf das Substrat, wie beispielsweise einem Glas- oder Glaskeramiks substrat, insbesondere einem Glas-oder Glaskeramiks substrat mit einem niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, kann vollflächig erfolgen, allerdings ist es auch möglich, dass die Suspension in Form bestimmter Muster aufgebracht wird. Beispielsweise können auf diese Weise Muster oder Schriftzeichen oder sonstige Raster auf das Substrat aufgebracht werden.

30 Als Auftragsverfahren eignen sich prinzipiell alle üblichen Flüssigbeschichtungsverfahren. Beispielsweise kann die Suspension in einem Druckverfahren, insbesondere Siebdruck, Tampondruck oder Ink-Jet-Druck, aufgebracht werden. Auch ein Auftrag in einem Abziehbildverfahren ist möglich. Auch ein Auftrag mittels Sprühen, Spin-Coating oder Roll-Coating ist möglich. Um eine optimale Verarbeitbarkeit der Suspension zu gewährleisten, kann

die Suspension durch verschiedene Hilfsstoffe, beispielsweise Additive, Lösungsmittel oder Thixotropierungsmittel, auf das jeweilige Auftragsverfahren angepasst werden. Die notwendigen, meist organischen, Zusatzstoffe, verflüchtigen sich beim Einbrand.

- 5 Besonders bevorzugte Auftragsverfahren umfassen Ink-Jet-Druck, Offset-Druck, Tampondruck, Nassabziehbilder, Siebdruck, Tauchbeschichtung, Rollenbeschichtung, Sprühbeschichtung, Rakeln, Fluten und Spin-Coating.

10 c. vorzugsweise Fixieren der in Schritt b aufgetragenen Suspension auf dem Substrat, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 0°C und 300°C.

Nach dem in Schritt b erfolgten zumindest teilweisen Auftrag der Suspension auf das Substrat, wie beispielsweise ein Glas- oder Glaskeramikssubstrat, insbesondere ein Glas- oder  
15 Glaskeramikssubstrat mit einem niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, erfolgt vorzugsweise das Fixieren der Suspension auf dem Substrat. Dies kann beispielsweise durch einen Trocknungsschritt bei erhöhten Temperaturen erfolgen, beispielsweise bei einer Temperatur zwischen 0°C und 300°C. Das Fixieren der Suspension auf dem Substrat ist insbesondere dann von Vorteil, wenn nach dem erfolgten Auftrag der Suspension auf das  
20 Substrat dieses in ein anderes Prozessaggregat verbracht werden muss, beispielsweise zur Durchführung weiterer Prozessschritte. Je nach der genauen Zusammensetzung der Suspension haben sich als bevorzugte Bereiche für das Fixieren ein Temperaturbereich zwischen 0°C und 100°C sowie zwischen 100°C und 300°C als bevorzugt herausgestellt.

25 Neben dem rein thermischen Fixieren der Suspension auf dem Substrat ist es auch möglich, das Fixieren durch IR-Strahlung und/oder durch UV-Strahlung zu unterstützen. Auch kann bei geeigneter Einstellung der Suspension das Fixieren allein durch IR-Strahlung und/oder UV-Strahlung erfolgen.

30 d. Tempern des zumindest teilweise beschichteten Substrats bei einer Temperatur zwischen 500°C und 900°C, vorzugsweise 550°C und 900°C, sodass sich das

Blähmittel unter Bildung mindestens einer flüchtigen Substanz zersetzt und in der Beschichtung geschlossene Poren ausgebildet sind.

- 5 Bevorzugt erfolgt das Tempern bei einer Temperatur zwischen 500°C und 900°C , vorzugsweise 550°C und 900°C.

Während des Temporns kommt es zum einen zur Zersetzung des Blähmittels, gleichzeitig folgt der Einbrand der Beschichtung auf dem Substrat. In der Folge bildet sich eine geschlossene  
10 Poren umfassende Beschichtung, welche einen guten Haftverbund zum Substrat aufweist.

e. Abkühlen des Substrats auf Raumtemperatur.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform wird die Beschichtung lateral strukturiert in Form  
15 eines vorgegebenen Musters auf das Substrat, wie beispielsweise ein Glas- oder Glaskeramiksubstrat, insbesondere ein Glas- oder Glaskeramiksubstrat mit niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, aufgebracht. Auf diese Weise ist es sehr einfach möglich, beispielsweise Kochzonen zu markieren oder Bereiche, in denen elektrooptische Anzeigeräte wie beispielsweise Displays angebracht werden, von der Beschichtung  
20 auszunehmen. Auch können so sehr einfach Rahmen- und Musterdrucke für Kaminsichtscheiben und Backöfen realisiert werden.

Es kann weiterhin vorteilhaft sein, wenn nach dem Aufbringen der Suspension eine nicht haftende Auflage auf die Schicht aufgebracht wird und die Auflage während der Dauer der  
25 Temperungen auf der Schicht verbleibt. Auf diese Weise bleibt die Schicht gleichmäßig dick. Das Auftreten von störenden Schichtunebenheiten oder Wellungen wird vermieden. Als „nicht haftend“ wird eine Auflage insbesondere dann bezeichnet, wenn die Auflage nach erfolgter Temperung im Wesentlichen rückstandsfrei von der Beschichtung abnehmbar ist.

30 Vorteilhaft erfolgt das Auftragen der Suspension mittels eines Druckverfahren, beispielsweise mittels Ink-Jet-Druck, Offset-Druck, Tampondruck oder Siebdruck, oder mittels Walzen, Fluten, Tauchen, Sprühen, Rakeln oder Spin-Coating

## Beispiele

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

5

In den folgenden Tabellen sind einige Zusammensetzungsbereiche beispielhafter Glasfamilien, aus welchen Glaspulver für eine Beschichtung gemäß Ausführungsformen vorteilhaft ausgewählt sind, zusammengestellt.

### 10 Glasfamilien 1

Gew.-%	Glas A	Glas B	Glas C	Glas D	Glas E	Glas F	Glas G	Glas H	Glas I	Glas J
SiO <sub>2</sub>	44-57	53-63	57-62	47-52	40-50	63-73	50-66	45-60	45-75	25-70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-25	15-25	5-8	2-6	9-15	0-7	0-20	6-17	1-10	0-20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-27	15-22	18-23	17-21	10-15	12-29	0-8	0-10	10-30	10-30
Li <sub>2</sub> O	0-10	2-7	2-6	3-5	0-4	0-6	0-12	0-7	0-5	0-7
Na <sub>2</sub> O	0-10	0-1	0-1	1-5	1-4	0-8	7-15	0-7	0-10	0-20
K <sub>2</sub> O	0-10	0-1	0-4	5-10	0-3	0-8	0-3	0-7	0-5	0-5
CaO	0-4	1-4	1-2	0-2	0-3	0-5	0-10	0-12	0-4	0-5
MgO	0-3	1-4	0-2	0-1	0-3	0,1-5	3-8	0-9	0-4	0-3
BaO	0-4	0-1	0-2	0-2	16-24	0-5	0-15	13-27	1-10	0-2,5
SrO	0-4	1-4	0,5-2	0-1	0-2	0-4	0-4	0-4	0-4	0-1
ZnO	0-15	1-4	0-2	0-3	8-15	0-15	0-5	3-17	0-20	1-35
TiO <sub>2</sub>	0-3	0-1	0-2	0-2	0-3	0-5	0-5	0-2	0-2	0-10
ZrO <sub>2</sub>	0-7	1-4	2-5	0-2	0-4	0-5	0-5	0-7	0-7	0-2,5
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-1,5	0-1	0-1	0-1	0-1,5	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1
F	0-3	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-2	0-3
Cl	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1

### Glasfamilien 2

Gew.-%	Glas K	Glas L	Glas M	Glas N	Glas O	Glas P	Glas Q
SiO <sub>2</sub>	25-55	35-65	30-54	6-20	6-15	45-65	20-60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3-18	-	0-17,5	0-5	-	0-15	0-10
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-25	-	13-28	20-38	20-28	5-30	2-25
Li <sub>2</sub> O	0-12	0-6	3-6	-	-	0-10	0-7
Na <sub>2</sub> O	3-18	0-6	4-10	-	-	0-10	0-5
K <sub>2</sub> O	3-18	0-6	0-2	-	-	0-10	0-2,5
CaO	3-17	0-12	0-6	-	-	0-5	0-1
MgO	0-10	0-12	0-4	-	-	0-5	0-1
BaO	0-12	0-38	-	-	-	0-20	-

Gew.-%	Glas K	Glas L	Glas M	Glas N	Glas O	Glas P	Glas Q
SrO	-	0-16	0-4	-	-	0-16	-
ZnO	-	17,5-38	3-13	35-70	58-70	0-35	0-15
TiO <sub>2</sub>	0-5	-	0-2	0-5	-	0-5	0-5
ZrO <sub>2</sub>	0-3	-	0-2	0-5	-	0-5	0-2,5
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	0-20	-	0-20	10-75
CoO	-	-	-	0-5	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	0-5	-	-	-
MnO	-	-	-	0-10	0,5-1	-	-
CeO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0-3	-	-
F	-	-	0-3,3	0-6	-	-	-

In der folgenden Tabelle sind charakteristische Temperaturen für vier Versuchsgläser angegeben, wobei bei den Gläsern 1 und 2 die Beschichtung vorteilhaft in einem sogenannten Primäreinbrand erfolgen kann, d.h. in einem Brand, welcher bei einer thermischen Behandlung eines sogenannten Grünglases, welches durch die thermische Behandlung keramisiert, d.h. in eine Glaskeramik überführt wird. Bei den Gläsern 3 und 4 erfolgt der Einbrand vorteilhaft in einem sogenannten Sekundäreinbrand, also in einem separaten Tempersschritt, welcher unabhängig von etwaigen Temperaturbehandlung eines Substrats erfolgt.

10

Tab: Versuchsgläser

Glas ID		Primäreinbrand		Sekundäreinbrand	
		Glas 1	Glas 2	Glas 3	Glas 4
Glasfamilie		A	B	P	P
Tg (oberer Kühlpunkt) (log II)	13	578	675	477	468
EW (log II)	7,6	755	939	697	604
VA (log II)	4	1064		863	840

Glas Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Zusammensetzung</b>										
Li2O	0,1	0,2	3,1	0,8	4,4	1,3	4		3,1	4,4
Na2O	3,3	10,1		2,4	0,2		10	18,8		0,2
K2O	0,6	1,5		1,7		0,5		0		
MgO			1,7			0,1	1		1,7	
CaO		0,0	2,0	0,5		0,2	3	0,9	2	
SrO									2,3	
BaO				1,1						
ZnO	9,6	28,0	3,4			0,1	8	8,5	2,2	
B2O3	4,9	15,8	16,7	21,9	22,8	7,2	18	13,1	16,7	23,1
Al2O3	0,2	1,6	16,6	5,1	7,2	3,3	5	1	16,6	5,9
SiO2	27,0	36,0	54,4	63,4	56,0	21,2	50	50,9	54,3	57
P2O5		0,0								
TiO2	2,2	5,2				0,1	1	6,3		
ZrO2		0,8	1,3			2		0,5	1,1	
SnO2										
Bi2O3	52,0	0,1			10,0	64				9,4
F	0,2	0,9		2,2						
Cl			0,8	0,5						
<b>SUMME</b>	100	100	100	100	100,60	100	100	100	100,00	100
<b>Eigenschaften glasig</b>										
Transformations-temperatur Tg		~480	550	430	474	445	490	536	578	478
Erweichungs-temperatur Ew (10 <sup>-5</sup> dPas)		~560	750	715	660	548	594	644	755	698
Thermische Ausdehnung α <sub>20/300</sub>		~12	4,40	4,1	4,8	7,3	8,6	9,7	4,4	4,8
Dichte		~2,9	2,40	2,21	2,41	4,52	2,48	2,69	2,41	2,43

Die in der vorstehenden Tabelle aufgeführten Glaspulver haben sich hierbei als besonders vorteilhaft in Hinblick auf die Verarbeitbarkeit während des Beschichtens eines KNG- oder

Borosilikatglas- oder eines Alumosilikatglas- Substrats als auch in Hinblick auf die optischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften der entsprechenden Beschichtung herausgestellt.

Bei „EW“ handelt es sich um die sogenannte Erweichungstemperatur, bei VA um die  
5 Verarbeitungstemperatur. In der zweiten Spalte sind die Werte des dekadischen Logarithmus der Viskosität (in dPas) angegeben. Die Temperaturen sind jeweils in °C angegeben.

In der nachfolgenden Tabelle sind verschiedene Beschichtungen auf einem glaskeramischen Substrat hinsichtlich ihrer Eigenschaften charakterisiert.

10

Nr.	Glas ID	Blähmittel (Vol%)	Pigment (Vol%)	Sieb	Einbrand-Temperatur (°C)	Kugelfallwert	Bemerkungen	Tesa-Test
0	Glas 3	keins	15% EISENCOBALTRHROMITSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µM)	77	720	nicht bestanden	Leicht transparent; porös	chipt
1	Glas 3	15% CaCO <sub>3</sub>	15% EISENCOBALTRHROMITSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µM)	77	700	bestanden	Blickdicht, porös	10%
2	Glas 3	15% CaCO <sub>3</sub>	15% EISENCOBALTRHROMITSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µM)	77	720	bestanden	Blickdicht, porös	95%
3	Glas 3	30% CaCO <sub>3</sub>	15% EISENCOBALTRHROMITSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µM)	77	740	bestanden	Blickdicht, porös	Ok
4	Glas 3	30% CaCO <sub>3</sub>	15% Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm 15% Cofe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (nano) Spinell d50~1-2,5µm	77	740	bestanden	Leicht transparent; porös	Ok
5	Glas 3	15% Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	15% Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm	77	720	bestanden	Leicht transparent, H <sub>2</sub> O- resistent	ok
6	Glas 3	15% Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	15% Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm Spinell d50~1-2,5µm	100	750	bestanden	Nahezu blickdicht, H <sub>2</sub> O- resistent	Ok



Nr.	Glas ID	Blähmittel (Vol%)	Pigment (Vol%)	Sieb	Einbrand-Temperatur (°C)	Kugelfallwert	Bemerkungen	Tesa-Test
7	Glas 4	15% Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	15% Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1- 2,5µm (fein)	77	720	nicht bestanden	Blickdicht, H <sub>2</sub> O-resistent	Ok
8	Glas 4	15% Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	15% EISENCOBALCHROMITSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µM)	77	660	nicht bestanden	Blickdicht, H <sub>2</sub> O-resistent	Ok
9	Glas 4	20% Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	15% EISENCOBALCHROMITSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µM)	77	680	bestanden	Nahezu blickdicht, H <sub>2</sub> O- resistent	Ok
10	Glas 4	20% Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	15% Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1- 2,5µm (fein)	77	680	bestanden	Blickdicht, H <sub>2</sub> O-resistent	Ok
11	Glas 4	20%Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	15% EISENCOBALCHROMITSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µM)	77	720	nicht bestanden	Blickdicht, H <sub>2</sub> O-resistent	Ok
12	Glas 4	20% NaPO <sub>3</sub>	15% Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1- 2,5µm	77	740	nicht bestanden	Nahezu blickdicht, H <sub>2</sub> O- resistent	Ok

Nr.	Glas ID	Blähmittel (Vol%)	Pigment (Vol%)	Sieb	Einbrand-Temperatur (°C)	Kugelfallwert	Bemerkungen	Tesa-Test
13	Glas 4	15% Reisstärke	15% EISENCOBALTCHROMITSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µM)	77	740	nicht bestanden	Blickdicht, H <sub>2</sub> O-resistent	Ok
14	Glas 4	15% Monosaccharid	15% EISENCOBALTCHROMITSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µM)	77	740	nicht bestanden	Blickdicht, H <sub>2</sub> O-resistent	Ok
15	Glas 4	15% KNO <sub>3</sub>	15% EISENCOBALTCHROMITSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µM)	77	740	nicht bestanden	Blickdicht, H <sub>2</sub> O-resistent	Ok
16	Glas 4	25% Mowital	15% EISENCOBALTCHROMITSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µM)	77	740	nicht bestanden	Blickdicht, H <sub>2</sub> O-resistent	Ok

Die angegebenen prozentualen Werte für das Blähmittel sowie das Pigment beziehen sich auf Vol.-% des Gesamtfeststoffgehalts. Angegeben ist weiterhin die Einbrandtemperatur. Die  
5 Schichten wurden im Siebdruck mittels eines Siebs mit einem 77er Gewebe, also mit einem Gewebe mit 77 Fäden auf 1 cm, erhalten.

Als „wasserresistent“ oder H<sub>2</sub>O-resistent wird eine Beschichtung bezeichnet, wenn kein Wasserdampf durch die Schicht dringt. Dies ist insbesondere für Vollflächenbeschichtungen  
10 wichtig, da diese Beschichtungen häufig in Form einer Unter- bzw. Rückseitenbeschichtung zur Ofeninnenseite gewendet sind, also im bestimmungsgemäßen Gebrauch auf der vom Benutzer abgewandten Seite des Glas- oder Glaskeramikssubstrats angeordnet ist. In diesem Fall soll von oben kein Kondenswasser oder kein Schatten von Kondenswasser nach oben hin sichtbar sein.

Für den Fall der Ausbildung der Schicht als eine Unter- oder Rückseitenbeschichtung, also eine Beschichtung, welche auf der Seite des Glas- oder Glaskeramikssubstrats angeordnet ist, welche  
15 im bestimmungsgemäßen Gebrauch vom Benutzer abgewendet ist, wie beispielsweise eine Rückseitenbeschichtung einer Kamin- oder Ofensichtscheibe, beispielsweise bei einer Backofentür, kann es von Bedeutung sein, dass die vom Benutzer aus gesehen hinter dem Substrat liegenden Bereiche bei Betrachtung nicht sichtbar ist. Eine solche  
20 Rückseitenbeschichtung sollte also vorteilhaft möglichst blickdicht sein, oder zumindest sollte die Möglichkeit bestehen, eine solche Rückseitenbeschichtung auch blickdicht aufzubringen. Überprüft wird dies in einer visuellen Begutachtung, bei welcher unter dem Glas- oder Glaskeramikssubstrat angeordnete Objekte zum Substrat ca. 12 cm Abstand aufweisen. Überprüft  
25 wird in dieser visuellen Begutachtung, ob die Objekte von oben sichtbar sind. Dabei werden die zur Durchführung einer Sichtprüfung oben genannten technischen Regeln berücksichtigt, wobei die Regeln zur direkten, örtlichen Sichtprüfung bevorzugt sind.

Leicht transparent bedeutet, dass mit etwas Licht darunterliegende Objekte leicht sichtbar  
30 erscheinen. Als blickdicht wird eine Beschichtung dann bezeichnet, wenn in diesen Test nichts sichtbar ist. Als blickdicht oder im Wesentlichen undurchlässig ist die Beschichtung insbesondere

dann, wenn  $\tau_{\text{vis}}$  (in-line Transmission) im Wellenlängenbereich des Sichtbaren Lichts (~380 bis < = 700nm) einen Wert von weniger als 10% annimmt.

5 Zudem kann die Opazität bzw. Optische Dichte mit einem Durchlichtdensiometer (X-Rite 361 TX) bestimmt werden. Ab einem Wert von zumindest 2,5 ist die Scheibe als Blicklicht zu bezeichnen, d.h. in der oben erwähnten Nomenklatur, dass nach visueller Betrachtung keine Objekte sichtbar sind.

10 Weiterhin ist der Wert des Kugelfalltests aufgeführt. Es handelt sich hierbei um einen Test zur Bestimmung der mechanischen Festigkeit. Dafür wurden mindestens 5 Proben, welche laterale Abmessungen von 10\*10 cm<sup>2</sup> sowie eine Dicke von etwa 4 mm aufwiesen, mit der Beschichtung entsprechend der Ausführungsbeispiele versehen. Die Proben wurden sodann auf einen gummibeleagten Auflagerahmen aufgelegt, wobei sichergestellt wurde, dass die Gummiauflage frei war von Glassplittern oder ähnlichen potentiell das Glas bzw. die Glaskeramik schädigenden  
15 Partikeln sowie weiterhin die Probe nicht am Rahmen eingeklemmt vorlag. Sodann wird in einem Fallgestell eine Stahlkugel mit einem Durchmesser von 36 mm sowie einer Masse von 200 g beginnend mit einer Fallhöhe von 5 cm im freien Fall auf die Oberfläche fallen gelassen. Die Fallhöhe ist dabei am Fallgestell ablesbar und wird gemessen zwischen der Unterseite der Stahlkugel und der Oberseite der Probe. Die Fallhöhe wird sodann um jeweils 5 cm erhöht, bis es  
20 zum Bruch der Probe kommt. Notiert wird jeweils die letzte bestandene Fallhöhe. Die Festigkeit gilt als ausreichend, wenn der Mittelwert der letzten bestandenen Fallhöhe mehr als 12,5 cm beträgt.

25 Die Haftung der Schicht wurde mittels Tesatest bestimmt. Hierfür wird ein Streifen Tesa auf die Schicht gebracht und fest angedrückt. Anschließend wird der Tesastreifen abgezogen. Der Test gilt als bestanden, wenn keine Ablösung erfolgt.

Für die Gläser 1 und 2 finden sich entsprechende Beispiele in der nachfolgenden Tabelle.

Nr.	Glas ID	Blähmittel (Vol%)	Pigment (Vol%)	Sieb	Einbrand-Temperatur (°C)	Kugelfallwert	Bemerkungen	Tesa-Test
17	Glas 1	keins	15%Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm	77	750	nicht bestanden	Leicht transparent; porös	ok
18	Glas 1	5% CaCO <sub>3</sub>	15% Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm	77	735	nicht bestanden	Blickdicht, , H <sub>2</sub> O-resistent	Ok
19	Glas 1	5% CaCO <sub>3</sub>	15% Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm	140	735	nicht bestanden	Blickdicht, , H <sub>2</sub> O-resistent	Ok
20	Glas 1	10% CaCO <sub>3</sub>	15% Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm	77	735	nicht bestanden	Blickdicht, leicht porös	Ok
21	Glas 1	10% CaCO <sub>3</sub>	15% Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm	140	735	nicht bestanden	Blickdicht, leicht porös	Ok

Nr.	Glas ID	Blähmittel (Vol%)	Pigment (Vol%)	Sieb	Einbrand-Temperatur (°C)	Kugelfallwert	Bemerkungen	Tesa-Test
22	Glas 1	5% CaCO <sub>3</sub>	15% Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm	54	920	bestanden	Blickdicht, leicht porös	Ok
23	Glas 2	10% CaCO <sub>3</sub>	15% Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm	54	920	bestanden	Blickdicht, leicht porös	Ok
24	Glas 2	15% Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	15% CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (nano)	77	800	bestanden	Nahezu blickdicht, H <sub>2</sub> O-resistent	ok
25	Glas 2	15% Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	15% Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm	100	820	bestanden	Nahezu blickdicht, leicht porös	Ok
26	Glas 2	15% Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	15% EISENCOBALTCHEMISCHSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µm)	77	800	Nicht bestanden	Nahezu blickdicht, H <sub>2</sub> O-resistent	Ok
27	Glas 2	20% Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	15% EISENCOBALTCHEMISCHSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µm)	77	800	bestanden	Blickdicht, leicht porös	Ok
28	Glas 2	20% Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	15% Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm (fein)	77	800	bestanden	Blickdicht, leicht porös	Ok
29	Glas 2	20% Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	15% EISENCOBALTCHEMISCHSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µm)	77	820	bestanden	Blickdicht, H <sub>2</sub> O-resistent	Ok

Nr.	Glas ID	Blähmittel (Vol%)	Pigment (Vol%)	Sieb	Einbrand-Temperatur (°C)	Kugelfallwert	Bemerkungen	Tesa-Test
30	Glas 2	20% NaPO <sub>3</sub>	15% Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell d50~1-2,5µm	77	850	bestanden	Nahezu blickdicht, H <sub>2</sub> O-resistent	Ok
31	Glas 2	15% Reissstärke	15% EISENCOBALTCHROMITSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µm)	54	900	bestanden	Blickdicht, H <sub>2</sub> O-resistent	Ok
32	Glas 2	15% Monosaccharid	15% EISENCOBALTCHROMITSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µm)	77	875	bestanden	Blickdicht, H <sub>2</sub> O-resistent	Ok
33	Glas 2	15% KNO <sub>3</sub>	15% EISENCOBALTCHROMITSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µm)	54	800	bestanden	Blickdicht, H <sub>2</sub> O-resistent	Ok
34	Glas 2	25% Mowital	15% EISENCOBALTCHROMITSCHWARZSPINELL (D50 ~ 0,5-2µm)	77	850	bestanden	Blickdicht, H <sub>2</sub> O-resistent	Ok

- Die Schichtdicke wird wesentlich durch die Art des Auftrags mitbestimmt. Beispielsweise hängt beim Siebdruck die resultierende Schichtdicke von der Fadenzahl sowie dem Anpastverhältnis (APV) ab. Der Einfluss der Fadenzahl für Beschichtungen gemäß Ausführungsformen findet sich in der folgenden Tabelle. Hier wurde für ein bestimmtes Beschichtungssystem außerdem auch
- 5 der Einfluss des Gehalts an Blähmittel untersucht. Die Schichtdicken sind jeweils in  $\mu\text{m}$  angegeben. Bei einem geringeren APV (z.B. 10:3) erhöhen sich bei gleicher Siebstärke entsprechend die Schichtdicken um bis zu das 3-fache.

Siebstärke (APV 10:12)	Schichtdicke nach Schäumung bei 5 Vol% Blähmittel ( $\mu\text{m}$ )	Schichtdicke nach Schäumung bei 10 Vol % Blähmittel ( $\mu\text{m}$ )
77er Sieb:	5-6,2	4,8-6,9
100er Sieb	~4	~4,5
140er Sieb	1,7-2,3	~ 3,4

- 10 Auch beim Auftrag der Schicht mittels Rakel kann die resultierende Schichtdicke variiert werden. Werte finden sich hier in der folgenden Tabelle.

Einstellung Rakel-Spaltweite	Nach Schäumung ( $\mu\text{m}$ )
30 $\mu\text{m}$	~ 15 - 30
100 $\mu\text{m}$	~ 40 - 55
250 $\mu\text{m}$	~ 100-150
500 $\mu\text{m}$	~ 130 - 250

- 15 Für einen ersten Ansatz einer Suspension findet sich die Zusammensetzung in der folgenden Tabelle.

S-0001	Feststoff	Lösungsmittel	Dispergier-mittel	Binder	Weichmacher
Dichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2,58		1,2	1,1	1,073
Vol%	30,0	57,4	0,4	7,0	6,0
Gew%	56,1	33,9	0,3	5,5	4,2

In der mit „Dichte“ benannten Zeile sind dabei die Dichten der jeweiligen Bestandteile aufgeführt. Die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf die gesamte Suspension.



Eine zweite beispielhafte Suspension ist in der folgenden Tabelle aufgeführt.

S-0002	Feststoff	Lösungsmittel	Dispergiermittel	Binder	Weichmacher
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	2,58		1,2	1,1	1,073
Vol%	45	31	5	10	9
Gew%	70	15,2	3,0	6,5	5,2

Die beiden vorstehend aufgeführten Suspensionen eignen sich besonders vorteilhaft für ein  
5 Aufbringen mittels Rakeltechnik.

Das Rakeln ist eine Abstreiftechnik. Zunächst wird im Überschuss Lack auf die  
Substratoberfläche gegeben, anschließend wird mit einem Rakel, der einen definierten  
Rakelspalt definiert, der Beschichtungsstoff verteilt und der Überschuss entfernt. Mit der Wahl  
10 des Rakelspalts wird die Schichtdicke des Nassfilms beeinflusst. So können mit dem  
Rakelverfahren große, ebene Flächen beschichtet werden. Die Beschichtungsdicke ist beim  
Rakeln nur durch die kritische Filmdicke des Lacksystems begrenzt. Das Rakelverfahren wird  
charakterisiert durch:

- 15 – Schichtdicken von 4 µm bis zur kritischen Filmdicke  
möglich
- Nur für ebene Oberflächen geeignet
- Gut automatisierbar (große Stückzahlen möglich)
- Nur vollständige Benetzung der Oberfläche möglich

20 Das Rakelverfahren umfasst hierbei die folgenden Schritte.

Herstellen einer Suspension aus Glas, Blähmittel und Lösungsmittel (beispielsweise umfassend  
H<sub>2</sub>O destilliert), dazu:

- 25 1) Mahlen Glas auf Korngröße  $d_{50} \sim 1-10\mu\text{m}$
- 2) Mischen Glaspulver mit Blähmittel (Anteil Blähmittel  
0,5 Vol.-% bis 40 Vol.-%, bevorzugt 5 Vol.-% bis 30  
Vol.-%, besonders bevorzugt 15 - 25 Vol.-%) und

- Lösungsmittel sowie Tensiden, Dispergiermittel, Bindemittel, Plastifizierungsmittel und Flockungsmittel zur Erzielung einer Suspension mit einer Viskosität zwischen 2000 mPas bis 8000 mPas, bevorzugt 2500 mPas bis 7000 mPas, besonders bevorzugt 3000 mPas bis 6000 mPas und einem Feststoffgehalt von 15 Vol.-% bis 50 Vol.-%, bevorzugt 20 Vol.-% bis 40 Vol.-%, besonders bevorzugt von ungefähr 35 Vol.-%. Dabei kann die Zugabe der Dispergiermittel, Bindemittel, Plastifizierungsmittel etc. je nach Hersteller und Chemie zwischen 0,25 und 25 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt variieren.
- 5
- 10
- 15 a) LÖSUNGSMITTEL umfassen hierbei Wasser, organische Lösungsmittel (meist Methyl-aceton, Trichlorethylen, Acetone, Alkohole, flüssige Wachse, raffiniertes Erdöl, Polymere (z.B. PVB, PVA) und Mischungen davon) und dienen dazu, Partikel in Lösung zu bringen bzw. aufzuschlämmen.
- 20 b) Mittels TENSIDEN (diese umfassen polare und nicht-polare Tenside, ionische Tenside und nicht-ionische Tenside, wie beispielsweise ethoxyliertes Nonylphenol oder ethoxylierter Tridecylalkohol, Natriumstearat oder Natriumdiisopropylnaphtalensulfat, und Dodecyltrimethylammoniumchlorid) kann die Benetzung der Partikel mit dem Lösungsmittel verbessert werden.
- 25 c) Mit VERFLÜSSIGERN/DISPERGIERMITTELN wird Agglomeration durch elektrostatische Abstoßung (wasserbasiertes [wässriges] Milieu) oder durch sterische Abstoßung vermieden. Anorganische Dispergiermittel im wasserbasierten Milieu basieren beispielsweise auf Natriumcarbonat, Natriumsilikat, Natriumborat und Tetranatriumpyrophosphat. Organische
- 30 Dispergiermittel sind vorzugsweise Natriumpolyacrylat, Ammoniumpolyacrylat, Natriumzitat, Natriumsuccinat, Natriumtartrat, Natriumpolysulfonat oder Ammoniumzitat.

Andere, vorzugsweise im Bereich der technischen Keramik eingesetzten Verflüssigungs- und Dispergiemittel basieren beispielsweise auf alkalifreien Polyelektrolyten, Carbonsäureestern sowie Alkanolaminen. Beispiele für starke Polyelektrolyte sind Natrium-Polystyrolsulfonat (anionisch) oder Poly-Diallyldimethyl-Ammoniumchlorid (kationisch), Vertreter der schwachen Polyelektrolyte sind Polyacrylsäure (sauer) oder Polyethylenimin (basisch). Die Eigenschaften einer Polyelektrolytlösung werden größtenteils von den abstoßenden Wechselwirkungen der gleichgeladenen Gruppen an der Polymerkette bestimmt. Weitere Beispiele für Dispergatoren sind  $H_2O$ , ROH,  $C_7H_8$  (Toluol),  $C_2HCl_3$  (Trichlorethylen), welche die Agglomeration oder Flokkulation der Pulverteilchen durch Wechselwirkung mit Pulveroberfläche verhindern.

Weiterhin eignen sich hierfür beispielsweise Darvan®, Dolapix®, Polyarylsäuren, Ammoniumoxalat (als Monohydrat), Oxalsäure, Sorbit- Ammoniumcitrat oder andere.

d) BINDEMITTEL/FLOCKUNGSMITTEL werden eingesetzt, um die Viskosität zu erhöhen oder die Absetzung der Partikel zu verzögern. Zudem kann durch die Bindemittel die mechanische Festigkeit des Grünkörpers erhöht werden (von Vorteil für Spritzguss-, Druckgusstechniken). Es gibt kolloidale Bindemittel (vorwiegend im Bereich der traditionellen Keramik eingesetzt) und molekulare Bindemittel (Polymere: ionische, kationische und anionische). Als Beispiele für synthetische Bindemittel sind genannt: Polyvinylalkohol (PVA), Polyvinylbutyral (PVB), Polyvinylmetacrylat (PMA), und Polyacetale. Beispiele für Bindemittel auf pflanzlicher Basis sind Zellstoff, Wachse, Öle oder Paraffin.

e) PLASTIFIZIERUNGSMITTEL dienen dazu, die Transformationstemperatur eines Polymer-Bindemittels auf Temperaturen unterhalb der Umgebungstemperatur einzustellen. Beispiele hierfür sind Restwasser, PVB, PMMA, leichte Glykole (Polyethylenglycol (PEG), Glycerol), Phthalate (Dibutylphthalat, DBP, Benzylphthalat, BBP) und andere.

- 3) Aufbringen auf Glaskeramik via Rakeltechnik auf das Substrat, beispielsweise eine Glaskeramik-Platte.
- 4) Trocknen der aufgetragenen Schicht bei  $100-300^{\circ}C$
- 5) Schäumen und Einbrand bei  $550-900^{\circ}C$ , vorzugsweise  $600-900^{\circ}C$

Ein weiteres Beispiel für eine Beschichtung mittels Rakelverfahren ist im Folgenden dargestellt:

Herstellung einer Suspension aus Glas, Blähmittel und Lösungsmittel (H<sub>2</sub>O destilliert), dazu:

- 1) Mahlen Glas auf Korngröße  $d_{50} \sim 1-10\mu\text{m}$
- 5 2) mischen Glaspulver mit Blähmittel (Anteil Blähmittel 0,5 Vol.-% bis 40 Vol.-%, bevorzugt 5 Vol.-% bis 30 Vol.-%, besonders bevorzugt 15 Vol.-% bis 25 Vol.-%)
- 10 3) Ansetzen der Suspension; hierzu Deagglomeration der Pulver durch Lösemittel und Dispergator; Zugabe von Binder und weitere Homogenisierung; Entgasung der Gießsuspension Dabei kann die Zugabe der Dispergiermittel, Bindemittel etc. je nach Hersteller und Chemie zwischen 0,25 und 25 Gew.-% bezogen auf den Feststoffgehalt variieren.

15

Die Aufbereitung der Gießsuspension erfolgte in PE-Behältern (100 bzw. 250 ml Füllvolumen) unter Hinzugabe von Aluminiumoxidmahlkugeln (Mahlkugeldurchmesser ca. 3 & 5 mm) in einem Taumelmischer (Turbula, WAB AG, Basel, Schweiz). Die PE-Behälter wurden zu ca. 50 % mit Suspension gefüllt, der Mahlkelanteil lag bei etwa 30 % des Behältervolumens.

- 20 Anschließend wurde die fertige Gießsuspension mittels Stahlgewebe abgeseibt (Maschenweite 0,224 mm), um noch vorhandene Agglomerate oder nicht gelöste organische Bestandteile sowie die Mahlkeln zu entfernen.

- Feststoffgehalt Suspension von 15 Vol.-% bis 50 Vol.-%, bevorzugt 20 Vol.-% bis 40 Vol.-%, besonders bevorzugt ungefähr 35 Vol.-%
- 25 - die Viskosität lag bei einer Scherrate von  $20 \text{ s}^{-1}$  und einem Feststoffgehalt von 35 Vol.-% bei 2000 mPas bis 8000 mPas, bevorzugt bei 2500 mPas bis 7000 mPas, besonders bevorzugt bei 3000 mPas bis
- 30 6000 mPas
- Die Suspension weist Thixotropie auf.

In einer Ausführung kommt als temporärer Binder Mowiol (Polyvinylalkohole, Fa. Firma Kuraray) zum Einsatz. Es wird mit unterschiedlichen Molgewichten eingesetzt: Mowiol 28-99 = 145000 g/mol und Mowiol 4-88 = 131000 g/mol. Über die Kettenlänge der Mowiole kann die Viskosität der Suspension variiert werden.

Wasser werden in einem Becherglas vorgelegt und auf 90°C erhitzt. Unter stetigem Rühren im Dissolver werden Mowiol, Dispergiermittel und Plastifizierer/Bindemittel (Binder) zum Wasser zugegeben. Nachdem die Lösung 20 min gerührt wurde, wird das verdunstete Wasser wieder aufgefüllt, damit das Mischungsverhältnis konstant bleibt. Anschließend wird LAS-  
 Glaskeramikpulver mit einem  $d_{50}$  von ~ 1,8  $\mu\text{m}$  sowie einem  $d_{99}$  von ~14  $\mu\text{m}$  nach und nach zugegeben. Die Dispersion wird 30 min mit einem Dissolver gerührt.

Über Nacht wird der Suspension durch Drehen in einem mit zusätzlich mit  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln ( $\varnothing = 5$  mm, 10% Volumenanteil bezogen auf das Suspensionvolumen) gefüllten Behälter auf der Rollenbank weiter homogenisiert. Die  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln werden anschließend mit einem Sieb entfernt. Die nun stark mit Blasen durchsetzte Suspension wird am Rotationsverdampfer durch Anlegen eines Drucks <50 mbar entgast.

Gew.-%	
	Lösungsmittel
1%	Rheologisches Additive
1%	Bindemittel für Flüssigkeiten
0,07%	Temporäres Bindemittel
70%	Glasfritte + Schäumungsmittel

20

Anschließend wird die so erhaltene Suspension mittels Siebdruck auf eine Glaskeramik aufgebracht. Die Schicht wird bei einer Temperatur zwischen 100°C und 300°C getrocknet. Das Schäumen und der Einbrand erfolgen bei Temperaturen zwischen mindestens 550°C, vorzugsweise mindestens 600°C und höchstens 900°C, besonders bevorzugt mindestens 650°C und höchstens 900°C.

25

Eine weitere Ausführungsform des Herstellungsverfahrens sieht vor, dass die in Schritt a) bereitgestellte Suspension zumindest ein IR-reflektierendes Pigment umfasst. Gemäß dieser Variante enthält die Suspension bzw. Paste weiterhin ein Glaspulver mit einer Erweichungstemperatur  $T_{EW, Glaspulver}$  sowie ein Siebdruckmedium.

5

Nach dem Aufbringen der Suspension auf das Glas- oder Glaskeramiks substrat mittels Siebdruck erfolgt das Einbrennen der aufgetragenen Schicht bei Temperaturen im Bereich von  $T_{Einbrand} \geq T_{EW, Glaspulver}$ . Es hat sich herausgestellt, dass mit dem Einbrennen der Schicht weitere Verfahrensschritte kombiniert werden können. Eine Variante sieht hierbei vor, dass die Schicht auf ein Glas substrat, vorzugsweise ein Kalknatronglas oder ein Borosilikatglas aufgebracht wird und das Glas substrat gemeinsam mit dem Einbrennen der Beschichtung thermisch vorgespannt wird. Vorzugsweise erfolgt hierbei der Einbrand und das thermische Vorspannen bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 1000°C.

15 In einer weiteren bevorzugten Variante des Verfahrens wird als Substrat ein kristallisierbares Grünglas bereitgestellt. Hier kann gleichzeitig mit dem Einbrand der Schicht eine Keramisierung des Substrates stattfinden. Beide oben beschriebenen Varianten sind in Hinblick auf eine Energie- und Zeitersparnis vorteilhaft.

20 Ein geeigneter Test zur Überprüfung der Dichtigkeit der Poren umfassenden Beschichtungen wird im Folgenden beispielhaft erläutert.

Die Dichtigkeit der geschlossenen Poren umfassenden Beschichtung gegenüber wässrigen und öligen Medien sowie Reinigungsmitteln wird mittels eines Tropfen-Tests definiert. Ein Tropfen der zu testenden Flüssigkeit wird auf die Beschichtung aufgebracht und mediumspezifisch unterschiedlich lange einwirken gelassen, mindestens jedoch 10 Sekunden.

Beispielhaft werden Wasser in der Regel nach 30 Sekunden, Öltropfen nach 24 Stunden und Reinigungsmitteltropfen nach einigen Minuten abgewischt. Anschließend wird das Glas- oder Glaskeramik-Substrat umfassend eine geschlossene Poren umfassende Beschichtung begutachtet. Sofern das Glas- oder Glaskeramik-Substrat als im sichtbaren Bereich des

30

optischen Spektrums zumindest teilweise transparent ausgebildet ist, wird die Beschichtung von oben durch das Substrat hindurch begutachtet. Der Tropfen darf bzw. der Schatten des Tropfens darf bei dieser Betrachtung nicht sichtbar sein. Als Schatten des Tropfens wird hierbei eine Änderung der optischen Anmutung der Beschichtung verstanden, welche sich beispielsweise dadurch ergeben kann, dass Teile des den Tropfen bildenden Fluids in die Beschichtung migrieren und es so beispielsweise zu einer Änderung des Brechungsindex der Beschichtung kommt.

Die Begutachtung der Beschichtung kann dabei visuell, beispielsweise durch Betrachtung unter einer bestimmten Beleuchtung, beispielsweise in einer Lichtkabine, in welcher bestimmte Normlichtarten eingestellt werden können, und welche beispielsweise bei der Nuancierung von Farbmischungen verwendet werden, erfolgen.

Vorzugsweise erfolgt die Begutachtung der Beschichtung gemäß der vorstehend genannten Normen, Regeln und Schritte zur Sichtprüfung, um die Wasserdichtigkeit bzw. die Feuchtedichtigkeit der Beschichtung festzustellen.

Im vorliegenden Fall erfolgte die Prüfung mit Sidolin als Testflüssigkeit. Als sehr gut wird im vorliegenden Fall eine Schicht beschrieben, welche nach dem Test weder auf der Vorder- noch auf der Rückseite eine Farbänderung zeigt. Als gut wird im vorliegenden Fall eine Schicht beschrieben, welche nach dem Test auf der Vorderseite keine Farbänderung zeigt und auf der Rückseite einen abwischbaren Rand zeigt.

Bei einer solchen Betrachtung können in der Regel bestimmte Änderungen des Farbeindrucks und/oder des sonstigen optischen Eindrucks, beispielsweise bei der Veränderung eines metallischen Effekts, entdeckt werden. Auch möglich ist eine Bewertung durch eine Farbortmessung vor und nach dem Aufbringen des Tropfens, wobei mögliche Veränderungen des Farborts dann durch Vergleich der Messwerte bestimmt werden können. Bei Einsatz von Effektpigmenten kann die Farbortbestimmung vor und nach dem Einwirken des fluiden Mediums auch unter winkelabhängiger Farbortmessung erfolgen.

Ein nochmals weiterer Aspekt der vorliegenden Offenbarung betrifft die Verwendung eines Glas- oder Glaskeramikssubstrats nach der vorliegenden Offenbarung mit einer Beschichtung umfassend geschlossene Poren nach der vorliegenden Offenbarung, wobei die Beschichtung als Barriere gegenüber dem Ein- und Durchtritt von Fluiden ausgebildet ist und eine Barrierewirkung entfaltet, wobei die Beschichtung vorzugsweise ein IR-reflektierendes Farbpigment umfasst, als Sichtscheibe in einem Ofen oder einem Kamin, insbesondere als Sichtscheibe für einen Backofen oder als Kaminsichtscheibe.

#### Beschreibung der Zeichnungen

10

Es zeigen

- Fig. 1 bis 3 schematische und nicht maßstabsgetreue Darstellung eines Glas- oder Glaskeramik-Substrats mit einer Beschichtung umfassend geschlossene Poren,
- 15 Fig. 4a bis 4d, 5, 6a bis 6d fotografische Darstellungen von Beschichtungen umfassend geschlossene Poren,
- Fig. 7 Transmissionskurven eines unbeschichteten sowie verschiedener beschichteter Glas- oder Glaskeramikssubstrate,
- 20 Fig. 8 Ergebnisse von Festigkeitsuntersuchungen an verschiedenen beschichteten Substraten,
- Fig. 9 eine schematische Darstellungen des Aufbaus einer Backofentür,
- Fig. 10 eine schematische Darstellung des Meßaufbaus zur Ermittlung der Oberflächentemperatur der äußeren Backofenscheibe,
- 25 Fig. 11 eine graphische Darstellung des gemessenen Temperaturverlaufs der maximalen Temperatur der äußeren Backofenscheibe verschiedener Ausführungsbeispiele, die sich hinsichtlich der Porosität der Beschichtung unterscheiden bei einer Betriebstemperatur des Ofens von 450°C und
- 30 Fig. 12 eine Darstellung der gemittelten Werte der in Fig. 11 gezeigten Temperaturverläufe.



Fig. 1 zeigt in schematischer und nicht maßstabsgetreuer Darstellung ein Glas- oder  
5 Glaskeramik-Substrat 1 mit einer Beschichtung 2 umfassend geschlossene Poren. Die  
Beschichtung ist als Barriere gegenüber dem Durchtritt von Fluiden ausgebildet.

Die Beschichtung 2 kann auf das Substrat 1 vollflächig oder – wie in Fig. 1 schematisch  
dargestellt – auch lediglich auf einen Teil des Substrats aufgebracht werden. Insbesondere ist es  
10 möglich, die Beschichtung 2 in Form eines vorbestimmten Musters auf das Substrat 1  
aufzubringen, beispielsweise, um einen Schriftzug oder ein Logo auf das Glas- oder  
Glaskeramik-Substrat aufzubringen.

Fig. 2 zeigt in schematischer und nicht maßstabsgetreuer Darstellung einen Schnitt durch ein  
15 Glas- oder Glaskeramik-Substrat 1. Eine Oberfläche 10, welche bevorzugt im  
bestimmungsgemäßen Gebrauch des Glas- oder Glaskeramik-Substrats 1 vom Bediener  
abgewandt ist, ist zu einem Teil mit einer Beschichtung 2 belegt. Diese Beschichtung 2 umfasst  
geschlossene Poren 3. Diese Poren 3 sind der Übersichtlichkeit halber nicht alle bezeichnet.

20 Die Poren 3 sind vorliegend schematisch als Kreise bzw. Kugelschnitte dargestellt. Es ist  
möglich, dass die Poren in unterschiedlichen Größen und Formen vorliegen, also allgemein, ohne  
Beschränkung auf das hier schematisch dargestellte Beispiel, auch nicht rund vorliegen.

Fig. 3 zeigt in schematischer und nicht maßstabsgetreuer Form einen Schnitt durch eine weiteres  
25 Ausführungsbeispiel, bei dem die Oberfläche 10 des Glas- oder Glaskeramiksubstrats 1 mit einer  
porösen Beschichtung 2 umfassend Poren 30 mit einer anisotropen Querschnittsform. So weisen  
die Poren 30 einen elliptischen Querschnitt auf. Poren mit einer entsprechenden Form können  
beispielsweise durch die Verwendung von Reisstärke als Blähmittel erhalten werden.

Es ist möglich, dass die Poren in unterschiedlichen Größen und Formen vorliegen, also allgemein, ohne Beschränkung auf das hier schematisch dargestellte Beispiel, auch nicht rund vorliegen.

5

Porenformer	Porengrößen (um)	Porenform
CaCO <sub>3</sub>	5-30	Rundlich
Na-Hydrogenphosphat	5-30	Rundlich
Reisstärke	0,1-5	länglich
Kartoffelstärke	10-15	Ovoid-kartoffelförmig
Weizenstärke	2-10	Kornförmig

10 Auch können die in den Fig. 2 und 3 schematisch dargestellten Beschichtungen neben den geschlossenen Poren 3, 30 Poren umfassen, welche an der Grenzfläche der Schicht angeordnet sind, also in Form einer Einbuchtung der Beschichtung nach unten vorliegen. Damit die Wirkung der Beschichtung 2 als Barriere gegenüber dem Durchtritt von Fluiden gegeben ist, stören solche einseitig offenen Poren jedoch nicht. Bedeutsam ist vielmehr, dass keine von der Oberfläche der Beschichtung 2 bis hinunter auf die Oberseite 10 des Substrat<sup>1</sup> reichenden durchgehenden Poren vorliegen.

15 In den Fig. 3a und 3b werden schematisch Ausführungsformen dargestellt, bei denen die auf dem Glas 1 abgeschiedene Beschichtung 2 Poren 32 bzw. 33 aufweisen. Es handelt sich hierbei in beiden Fällen um geschlossene Poren. Fig. 3a stellt hierbei eine Ausführungsform mit weitgehend kugelförmigen Poren 32 dar. Entsprechende Poren können beispielsweise durch die Verwendung von Calciumcarbonat als Blähmittel erhalten werden. Die in Fig. 3b gezeigten Poren 33 weisen dagegen einen elliptischen Querschnitt und somit eine anisotrope Struktur auf. Poren mit einer entsprechenden Form können beispielsweise durch die Verwendung von Reisstärke als Blähmittel erhalten werden.

25

Fig. 4a – 4d zeigen verschiedene fotografische Darstellungen lichtmikroskopischer Aufnahmen von Beschichtungen 2 gemäß Ausführungsformen der Offenbarung, welche mit unterschiedlich dicken Sieben und bei unterschiedlichen Temperaturen eingebrannt sind. Die beiden im linken Bereich angeordneten Beschichtungen wurden jeweils mit einem Sieb mit 77- Gewebe  
5 aufgebracht. Bei der ganz links angeordneten Probe in Fig. 4a erfolgte der Einbrand bei ca. 750°C, bei der halblinks angeordneten Probe in Fig. 4b bei ca. 720°C. Die beiden rechts angeordneten Proben in Fig. 4c und 4d zeigen Beschichtungen, welche mit einem Sieb mit 100er Gewebe aufgedruckt wurden. Der Einbrand der halbrechts angeordneten Probe in Fig. 4c erfolgte wiederum bei ca. 750°C, der Einbrand der ganz rechts dargestellten Proben in Fig. 4d bei ca.  
10 720°C.

Ersichtlich ist insbesondere der Einfluss der Temperatur auf die Bildung der Poren: Während bei den jeweils bei ca. 750°C eingebrannten Proben eher weniger, dafür jedoch größere Poren erhalten werden, entstehen bei den Proben, welche bei ca. 720°C eingebrannt wurden, mehr  
15 Poren, welche dafür kleinere Abmessungen aufweisen.

Fig. 5 zeigt eine fotografische Darstellung eines Schnitts durch ein Substrat 1, auf welchem eine Beschichtung 2 umfassend geschlossene Proben 3 aufgebracht wurde. Als Blähmittel wurde Natrium-Hydrogenphosphat zu 10 Vol.-% zu dem Glas 2 dazugegeben.

Fig. 6a bis 6d zeigen weitere Darstellungen einer Beschichtung 2 umfassend geschlossene  
20 Poren 3. Die Beschichtung wurde erhalten durch Vermischung von Glas 1 mit Calciumcarbonat. In den Proben in Fig. 6a und 6b wurde jeweils 5 Vol.-% Calcium-Carbonat zu Glas 1 dazugegeben, bei den Proben in Fig. 6c und 6d jeweils 10 Vol.-% Calcium-Carbonat. Der Einbrand erfolgte bei den Proben der Fig. 6a und 6c jeweils bei ca. 750°C, bei den Proben der  
25 Fig. 6b und 6d bei ca. 720°C. Deutlich erkennbar ist der Einfluss der Menge des Blähmittels, welcher zu einer deutlichen Erhöhung der Anzahl von Blasen führt.

In Fig. 7 sind die Verläufe der Transmission verschiedener Glaskeramikssubstrate im Wellenlängenbereich von ca. 300 nm bis 5000 nm dargestellt. Die Kurve 4 bezeichnet den  
30 Verlauf der Transmission für ein unbeschichtetes Glaskeramikssubstrat. Im sichtbaren Spektralbereich, also von ca. 380 nm bis ca. 780 nm ist eine hohe Transmission gegeben, das

Substrat ist in diesem Bereich also als transparent zu bezeichnen. Damit sind unter einem solchen Substrat befindliche Strukturen für einen Benutzer sichtbar.

5 Dies ändert sich, wenn eine Beschichtung gemäß Ausführungsformen der Offenbarung aufgebracht wird.

Kurve 5 zeigt hier den Fall eines Substrats, welches im unbeschichteten Zustand eine Transmission analog zu der der Kurve 4 aufweist, und bei welcher als Pigment ein Cobalt-Eisen-Spinell mit nanoskaliger Teilchengröße verwendet wurde. Blähmittel wurden hierbei nicht  
10 zugegeben. Bei Kurve 6 handelt sich um eine Beschichtung, welche neben dem nanoskaligen Cobalt-Eisen-Spinell (zu 15 Vol.-%) weiterhin 20 Vol.-% Natriumdihydrogenphosphat als Blähmittel umfasst.

Kurve 7 zeigt eine Beschichtung, welche anstelle des für die Beschichtung zu Kurve 6  
15 verwendeten Pigments das Co/Mn/Fe/Cr Spinel Pigment ( $d_{50} \sim 0,5\mu\text{m}$ ) bei ansonsten unveränderter Zusammensetzung umfasst. In Kurve 8 wurde bei ansonsten unveränderter Zusammensetzung als Pigment Chrom-Eisen-Nickel Schwarz-Spinell ( $d_{50} \sim 1 - 2,5\mu\text{m}$ ) verwendet.

20 Es zeigt sich, dass insbesondere die mit Beschichtungen gemäß Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung versehenen Substrate Transmissionsverläufe aufweisen, bei welchen eine sehr gute Deckwirkung im Sichtbaren erzielt wird. Dies wird durch die Kurven 6 bis 8 verdeutlicht. Die Transmission des beschichteten Substrates wird also durch die Poren nochmals zusätzlich herabgesetzt, und somit die Opazität erhöht. Die Opazität bezeichnet hierbei den  
25 Kehrwert der Transmission.

In der Optik ist die Extinktion oder optische Dichte  $E$  die wahrnehmungsgerecht logarithmisch formulierte Opazität  $O$  und damit ein Maß für die Abschwächung einer Strahlung (z. B. Licht) nach Durchqueren eines Mediums (Wikipedia [https://de.wikipedia.org/wiki/Extinktion\\_\(Optik\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Extinktion_(Optik))).

30 Es handelt sich hierbei jeweils um die Darstellung der in-line-Transmission (im Gegensatz zur totalen Transmission). Bei der Messung der totalen Transmission wird das gesamte vorwärts

gestreute Licht mit auf einem Detektor eingefangen, wohingegen bei der in-line-Transmission nur das vorwärts gerichtete Licht auf dem Detektor eingefangen wird (bei einem Öffnungswinkel von normalerweise  $5^\circ$  der Messgeräte, auch das in diesem kleinen Winkel austretende Streulicht). Der Unterschied zwischen totaler und in-line-Transmission gibt ein Maß für die Streuung an.

5 Diese resultiert im vorliegenden Fall hinsichtlich der Schicht insbesondere aus den Pigmentpartikeln der Schicht und den Poren.

In Fig. 8 ist dargestellt, wie sich die Festigkeit, hier bestimmt in einem sogenannten Kugelfalltest, für ein beschichtetes Substrat in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Beschichtung  
10 ändert.

Sofern die Beschichtung lediglich ein Glas oder ein Glas zusammen mit einem Pigment umfasst, werden lediglich sehr geringe Festigkeitswerte im Kugelfalltest erzielt. Es handelt sich hierbei um Schichten, welche keine geschlossenen Poren umfassen und entsprechend nicht  
15 erfindungsgemäß sind.

Wird eine Beschichtung durch Aufbringen einer Suspension, welche neben Glas bzw. Glas und Pigment noch ein Blähmittel umfasst, hergestellt, entstehen dagegen Schichten entsprechend Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung, welche geschlossene Poren umfassen. Die  
20 Festigkeit eines so beschichteten Substrats liegt entsprechend deutlich höher als beim Fehlen eines Blähmittels.

Eine Sichtprüfung der Beschichtung gemäß Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung wird mittels folgender Schritte durchgeführt:

- 25
- Aufbringen einer Flüssigkeit auf einen Bereich auf der Oberfläche der Beschichtung des Substrates,
  - Einwirken der Flüssigkeit für die Dauer von 15 Sekunden,
  - Abwischen der Restfeuchte der Flüssigkeit mit einem trockenen Lappen,
  - Umdrehen des Substrates, so dass die Beschichtung auf der dem Prüfer abgewandten  
30 Seite des Substrates angeordnet ist, und

- Prüfen mittels Sichtprüfung, ob eine Farbänderung in dem Bereich oder einem an diesen Bereich angrenzenden Bereich erkennbar ist, wobei

- 5 a) die Sichtprüfung bei Tagesslicht gemäß Normlichtart D65 erfolgt oder unter Beleuchtung wie einer Glühlampe, Energiesparlampe, Leuchtstofflampe, oder einer Leuchtdiode,
- b) die Beleuchtungsstärke dabei wenigstens 500 lx beträgt bei einer Entfernung zur Beschichtung, also zur Prüffläche, von weniger als 600 mm, und
- 10 c) der Betrachtungswinkel des Prüfers zwischen 5° und 90°, vorzugsweise bei wenigstens 30°, liegt.

Als Flüssigkeit können Wasser, Öl, Alkohol und/oder Fensterreiniger verwendet werden.

Die vorstehend genannte Sichtprüfung umfasst dabei insbesondere die Prüfung, ob ein Wasserrand und/oder ein Wasserfleck von der der beschichteten Seite gegenüberliegenden Seite des Substrates aus sichtbar ist. Als sehr gut wird im vorliegenden Fall eine Schicht beschrieben, welche nach dem Test weder auf der Vorder- noch auf der Rückseite eine Farbänderung zeigt. Als gut wird im vorliegenden Fall eine Schicht beschrieben, welche nach dem Test auf der Vorderseite keine Farbänderung zeigt und auf der Rückseite einen abwischbaren Rand zeigt

15

20

Fig. 9 zeigt schematisch einen möglichen Aufbau einer Backofentür. Die äußere Scheibe 100 weist hierbei auf einer Seite eine poröse Beschichtung 3 auf. Die unbeschichtete Seite des Substrates zeigt dabei nach außen. Die mittlere Scheibe 101 und die innere Scheibe 102 der Backofentür sind jeweils einseitig mit einer Beschichtung 9 beschichtet. Die Beschichtung 9 kann beispielsweise transparente, leitfähige Oxide aufweisen.

25

In Fig. 10 ist schematisch eine Messanordnung zur Bestimmung der Oberflächentemperaturen einer beschichteten Glasscheibe unter Laborbedingungen dargestellt. Hierbei wird ein Laborofen 12 auf eine Temperatur von 450°C geheizt. Der Ofen weist eine Öffnung mit einem Durchmesser von 3 cm auf. In einem Abstand von 2,5 cm zu dieser Öffnung wird die zu vermessende

30

Glasscheibe 1 mit der Beschichtung 2 platziert, wobei die Beschichtung 2 in Richtung der Ofenöffnung zeigt. Die Oberflächentemperatur der beschichteten Glasscheibe 1 wird mit einem Pyrometer 13 (impac, IE 120/82L) ermittelt, wobei der Fokuspunkt auf die Außenseite der dekorierten Scheibe gesetzt wurde. Das Pyrometer 13 ist hierbei hinter einem Glassubstrat 14  
5 und in einem Abstand von 50 cm zur zu vermessenden Glasscheibe 1 angeordnet.

Fig. 11 und 12 zeigen den Temperaturverlauf auf der Außenseite verschiedener beschichteter Substrate in Abhängigkeit von der Betriebsdauer. Hierbei wurde der Ofen auf eine Temperatur von 450°C aufgeheizt und anschließend mit der in Fig. 10 dargestellten Messvorrichtung die  
10 Oberflächentemperatur der beschichteten Glasscheibe in Abhängigkeit von der Betriebsdauer bestimmt.

In Fig. 11 sind hierbei die gemessenen maximalen Temperaturen in Abhängigkeit zur Betriebsdauer des Ofens dargestellt, Fig. 12 zeigt einen durch Mittelwertbildung erhaltenen Fit der in Fig. 11 gezeigten Temperaturverläufe.  
15

Die Kurven 15,16 und 17 entsprechen hierbei Temperaturverläufen von Vergleichsbeispielen, bei denen die Beschichtung zwar IR-reflektierende Pigmente aufweist, jedoch nicht porös ist. Die Kurven 18 bis 21 sind Temperaturverläufen von Ausführungsbeispielen zuzuordnen, bei denen  
20 die Beschichtung geschlossene Poren sowie IR-reflektierende Pigmente enthält.

In der nachfolgenden Tabelle werden die Vergleichs- sowie Ausführungsbeispiele näher charakterisiert. Die Beispiele weisen ein Kalknatronglas als Substrat auf, als Fritte bzw. Glasfluss wurde das Glas 1 der Tabelle verwendet. Der Einbrand erfolgte im Laborofen bei 680°C für 15  
25 Minuten, wobei die Proben liegend gelagert wurden.

Kurve	Pigment (Vol%)	Schäumungsmittel (Vol%)	Typ Schäumungsmittel	Tmax (°C) nach 1h bei 450°C	Optische Dichte (Glasseite oben)	L*a*b* (SCE; Farbseite oben)	Glanz (60°)	Sklerometer (10N)	Sidolintest (Porozität)
16	20	0	n.a.	47,6	2,6	34,63/0,45/-3,71	18,5	ok	Sehr gut
17	17,5	0	n.a.	46,9	2,1	36,04/0,44/-4,09	55,9	ok	Sehr gut
21	17,5	20	CaCO3	43,8	2,2	34,63/0,45/-3,71	4,0	ok	gut
20	17,5	10	CaCO3	43,2	2,6	31,58/0,49/-3,56	17,5	ok	gut
19	17,5	20	Rice starch	45,7	2,1	21,38/0,6/-1,75	41,0	ok	Sehr gut
18	17,5	10	Rice starch	45,4	2,6	18,56/0,65/-1,95	50,5	ok	Sehr gut

Charakterisierung der in Fig. 11 und 12 gezeigten Proben



Die Beschichtungen der Vergleichsbeispiele 16 bis 18 wurden ohne die Verwendung von Blähmitteln hergestellt. Bei den Beispielen 19 bis 21 handelt es sich dagegen um poröse Beschichtungen. Bei der Herstellung dieser Beschichtungen wurden die in der oben aufgeführten Tabelle gezeigten Blähmittel verwendet, die so erhaltenen Beschichtungen weisen daher geschlossene Poren auf. Alle in Fig. 11 und Fig. 12 gezeigten Temperaturverläufe wurden mit Hilfe des in Fig. 10 dargestellten Messaufbaus erhalten. Die jeweiligen Beschichtungsmassen wurden mittels Siebdruck unter Verwendung eines 77 T-Siebs auf das Substrat aufgebracht.

Die Beschichtungen sämtlicher Beispiele 15 bis 21 enthalten IR-reflektierende Pigmente, so dass diese Beschichtungen eine gute IR-Reflektivität aufweisen. Dies äußert insbesondere darin, dass bei allen Beispielen bei einer Betriebsdauer des Ofens von 60 Minuten bei 450°C die gemessene Temperatur der Außenscheibe weniger als 50°C betrug. Es zeigt sich hierbei, dass die IR-Reflektivität der Beschichtung durch deren Porosität deutlich erhöht werden kann. So wurden bei den Proben 18 bis 21 geringere maximale Temperaturen gemessen als bei den Vergleichsproben 15 bis 17 mit einer dichten Beschichtung. Der gemessene Temperaturunterschied nach 60 Minuten Betriebszeit zwischen der dichten Probe 15 und der porösen Probe 20 beträgt hierbei mehr als 4°C. Es wird vermutet, dass die Poren innerhalb der Beschichtung Strukturen darstellen, an denen die IR-Strahlung zusätzlich gestreut werden kann.

Die Ausprägung dieses positiven Effekts auf die maximale Oberflächentemperatur der Scheibe scheint hierbei abhängig von der Struktur der Poren zu sein. Bei den Proben 18 und 19 wurde Reisstärke und bei den Proben 20 und 21  $\text{CaCO}_3$  als Blähmittel verwendet. Bei der Verwendung von Reisstärke als Blähmittel bilden sich vorzugsweise anisotrope Poren mit einem elipsoiden Querschnitt, während die Verwendung von  $\text{CaCO}_3$  als Blähmittel zu weitgehend kugelförmigen Poren führt (vgl. Fig. 2 und 3).

Fig. 12 zeigt hierbei, dass bei den beschichteten Gläsern 20 und 21, deren Poren eine kugelförmige oder weitgehend kugelförmige Struktur aufweisen, die Isolationswirkung höher ist als bei den beschichteten Gläsern 18 und 19, deren Beschichtung elipsoide bzw. reisförmige Poren aufweisen.

- Weiterhin geht aus Fig. 12 hervor, dass der Anteil des Blähmittels in der Paste sich auf die IR-Reflexion der entsprechenden Beschichtung auswirkt. So unterscheiden sich die Proben 20 und 21 lediglich in ihrem Gehalt an Blähmittel. Während der Blähmittelanteil in der Paste zur Herstellung der Beschichtung 21 20 Vol.-% beträgt, enthält die entsprechende Paste zur Herstellung der Beschichtung 20 lediglich 10 Vol.-%  $\text{CaCO}_3$  als Blähmittel. Hierbei weist die Probe 20 eine bessere Isolationswirkung auf als die Probe 21, so dass nach einer Betriebsdauer von 180 Minuten die maximale Temperatur der Probe 20 um  $0,8\text{ }^\circ\text{C}$  geringer ist als maximale Temperatur der Probe 21 unter vergleichbaren Bedingungen.
- Ein zu hoher Anteil an Blähmitteln in der Paste führt dazu, dass so viele Poren gebildet werden, dass diese sich teilweise verbinden und offene Poren entstehen. Ein Hinweis für offene Poren und eine damit einhergehende unebene Oberfläche Es wird hierbei davon ausgegangen, dass geschlossene Poren die IR-Reflexion begünstigen.
- Eine weitere Möglichkeit, die IR-Reflektivität der Beschichtung zu erhöhen besteht in der Erhöhung der Schichtdicke, beispielsweise durch einen mehrfachen Auftrag der entsprechenden Paste bzw. Suspension auf dem Substrat. Dies wird an Hand der nachfolgenden Tabelle deutlich. Hierbei wurden die Proben mittels Siebdruck unter Verwendung eines 77T-Siebes auf das Substrat aufgebracht, getrocknet und optional ein zweites Mal mit einem 77T Sieb bedruckt ehe die Beschichtung liegend im Laborofen für 15 min bei  $680\text{ }^\circ\text{C}$  eingebrannt wurde. In der Tabelle sind die Anzahl der erfolgten Druckvorgänge (Einfach- oder Doppeldruck) sowie die mit der in Fig. 10 gezeigten Messanordnung ermittelten maximalen Temperatur auf der Außenseite der Scheibe nach 60 Minuten Betriebsdauer des Ofens bei einer Temperatur von  $450\text{ }^\circ\text{C}$  aufgeführt.

Sample ID	Anzahl Drucke	Anteil Pigment [Vol.-%]	Anteil Blähmittel [Vol.-%]	Verwendete Blähmittel	Tmax (°C) after 1h heating at 450°C	Optische Dichte (Glasseite oben)	L*a*b* (Farbseite oben)	Glanz (60°)	Sklerometer (10N)	Sidolintest (Porosität)
21	1	17,5	20	CaCO3	43,8	2,2	34,63/0,45/-3,71	4,0	ok	gut
21a	2	17,5	20	CaCO3	41,3	3,2	36,04/0,44/-4,09	1,4	ok	gut
19	1	17,5	20	Rice starch	45,7	2,1	21,38/0,6/-1,75	41,0	ok	sehr gut
19a	2	17,5	20	Rice starch	45,2	4,2	23,49/0,42/-2,15	35,4	ok	sehr gut
18	1	17,5	10	Rice starch	45,4	2,6	18,56/0,65/-1,95	50,5	ok	sehr gut
18a	2	17,5	10	Rice starch	44,9	4,7	19,86/0,40/-2,38	48,9	ok	sehr gut

Bezugszeichenliste

	1	Glas- oder Glaskeramikssubstrat
	2	Beschichtung umfassend geschlossene Poren
5	3, 30	geschlossene Poren
	4	Transmissionskurve für unbeschichtetes Substrat
	5	Transmissionskurve für nicht erfindungsgemäß beschichtetes Substrat
	6,7,8,	Transmissionskurven von beschichteten Substraten gemäß Ausführungsformen der Offenbarung
10	9	Beschichtung umfassend leitfähige Oxide
	10	Oberfläche des Substrats 1
	12	Laborofen
	13	Pyrometer
	15,16,17	Temperaturverlaufskurven von Vergleichsbeispielen mit dichten Beschichtungen
15	18,19,20,21	Temperaturverlaufskurven von Ausführungsbeispielen mit porösen Beschichtungen
	100	äußere Backofenscheibe
	101	mittlere Backofenscheibe
	102	innere Backofenscheibe
20		

Patentansprüche

1. Glas- oder Glaskeramik-Substrat, mit einer Beschichtung umfassend geschlossene Poren, wobei die Beschichtung als Barriere gegenüber dem Ein- und Durchtritt von Fluiden ausgebildet ist und eine Barrierewirkung entfaltet.
2. Glas- oder Glaskeramik-Substrat nach dem vorstehenden Anspruch, wobei die Beschichtung mittels einer Sichtprüfung durch einen Prüfer bestimmbar ist, umfassend die folgenden Schritte:
- Aufbringen insbesondere eines Tropfens einer Flüssigkeit auf einen Bereich auf der Oberfläche der Beschichtung des Substrates,
  - Einwirken der Flüssigkeit für die Dauer von 15 Sekunden,
  - Abwischen der Restfeuchte der Flüssigkeit mit einem trockenen Lappen,
  - Umdrehen des Substrates, so dass die Beschichtung auf der dem Prüfer abgewandten Seite des Substrates angeordnet ist, und
  - Prüfen mittels Sichtprüfung, ob eine Farbänderung in dem Bereich oder einem an diesen Bereich angrenzenden Bereich erkennbar ist, wobei
    - a) die Sichtprüfung bei Tagesslicht gemäß Normlichtart D65 erfolgt oder unter Beleuchtung wie einer Glühlampe, Energiesparlampe, Leuchtstofflampe, oder einer Leuchtdiode,
    - b) die Beleuchtungsstärke dabei wenigstens 500 lx beträgt bei einer Entfernung zur Beschichtung, also zur Prüffläche, von weniger als 600 mm, und
    - c) der Betrachtungswinkel des Prüfers zwischen 5° und 90°, vorzugsweise bei wenigstens 30°, liegt, wobei bei der Betrachtung der Beschichtung durch das Substrat hindurch die Einwirkstelle des Tropfens nicht störend sichtbar und insbesondere als solche nicht erkennbar ist.

3. Glas- oder Glaskeramik-Substrat nach dem vorstehenden Anspruch, wobei als Flüssigkeit verschiedene Fluide zum Einsatz kommen, umfassend Wasser, Alkohol und/oder Fensterreiniger.
- 5
4. Glas- oder Glaskeramiksubstrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Beschichtung als hochtemperaturstabile Beschichtung, insbesondere für Temperaturen > 400°C, ausgebildet ist.
- 10
5. Glas- oder Glaskeramik-Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Substrat scheibenförmig ausgebildet ist, wobei die Dicke des Substrats zwischen mindestens 1 mm und höchstens 10 mm, bevorzugt zwischen mindestens 2 mm und höchstens 5 mm und besonders bevorzugt zwischen mindestens 2 mm und höchstens 4 mm beträgt.
- 15
6. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Beschichtung auf der Seite des Substrats angeordnet ist, welche im bestimmungsgemäßen Gebrauch vom Benutzer abgewandt ist und somit die Rückseite des Substrates darstellt (Rückseitenbeschichtung).
- 20
7. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Beschichtung lateral strukturiert in der Form aufgebracht ist, dass mindestens ein Bereich des Substrats frei von der Beschichtung ist.
- 25
8. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 7 wobei die Beschichtung Farb- und/oder Effektmittel umfasst, insbesondere ein Farbpigment und/oder ein Effektpigment,.
- 30
9. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Beschichtung IR-reflektierende Pigmente enthält, wobei die IR-reflektierenden Pigmente einen gemäß der ASTM G 173 ermittelten TSR-Wert von zumindest 20 %, bevorzugt zumindest 25% aufweisen und die Beschichtung bei einer Wellenlänge von 1500 nm eine Remission gemessen gemäß der ISO 13468 von zumindest 35 % aufweist.

10. Substrat gemäß dem vorstehenden Anspruch, wobei die Beschichtung im gesamten Wellenlängenbereich von 1500 nm bis 2500 nm eine Remission von zumindest 35%, bevorzugt von zumindest 40% und besonders bevorzugt von zumindest 45 % aufweist.
- 5 11. Substrat gemäß einem der beiden vorstehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung bei einer Wellenlänge von 1500 nm eine Remission von zumindest 35%, bevorzugt zumindest 40% und ganz besonders bevorzugt zumindest 45% aufweist.
- 10 12. Substrat gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei die IR-reflektierenden Pigmente Partikel mit einer Größenverteilung mit einem d50-Wert im Bereich von 0,5 µm bis 2 µm, bevorzugt im Bereich von 0,8 µm bis 1,8 µm aufweisen.
- 15 13. Substrat gemäß einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei die IR-reflektierenden Pigmente Partikel mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 1,1 bis 8 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt im Bereich von 1,8 bis 4,5 m<sup>2</sup>/g aufweisen.
- 20 14. Substrat gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 9 bis 13, wobei die Beschichtung ein chromhaltiges IR-reflektierendes Pigment, bevorzugt ein chromhaltiges Eisenoxid, ein chromhaltiges Hämatit und/oder einen chromhaltigen Spinell umfasst.
- 25 15. Substrat gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, insbesondere gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 9 bis 14, wobei das Substrat ein Kalknatronglas oder ein Borosilikatglas, bevorzugt ein vorgespanntes Kalknatronglas oder ein vorgespanntes Borosilikatglas umfasst.
- 30 16. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei die Beschichtung im Wesentlichen anorganisch ausgebildet ist, umfassend insbesondere Glasfritten, Pigmente und/oder Poren.
17. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei der resultierende thermische Ausdehnungskoeffizient der Beschichtung und der thermische Ausdehnungskoeffizient

des Substrats voneinander um nicht mehr als  $4 \cdot 10^{-6}/K$  im Temperaturbereich von 20°C bis 700°C voneinander abweichen.

18. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei die Beschichtung eine Dicke  
5 zwischen mindestens 0,1  $\mu m$  und höchstens 500  $\mu m$ , bevorzugt zwischen mindestens 1  $\mu m$  und höchstens 100  $\mu m$ , besonders bevorzugt zwischen mindestens 1,5  $\mu m$  und höchstens 50  $\mu m$  aufweist.
19. Glas- oder Glaskeramikssubstrat gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die  
10 Glasmatrix der Beschichtung Bismutoxid, bevorzugt 8 bis 70 Gew.-% Bismutoxid und/oder Zinkoxid, bevorzugt 0,1 bis 0 Gew.-% Zinkoxid enthält.
20. Glas- oder Glaskeramikssubstrat gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die  
15 Glasmatrix der Beschichtung folgende Glaszusammensetzung in Gew.-% aufweist:
- |    |                                |       |  |
|----|--------------------------------|-------|--|
| 15 | SiO <sub>2</sub>               | 30-75 | bevorzugt 44-75                                |
|    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0-25  | bevorzugt 0,2-25, besonders bevorzugt von 2-25 |
|    | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0-30  | bevorzugt 1-30, besonders bevorzugt 5-30       |
|    | Li <sub>2</sub> O              | 0-12  |  |
|    | Na <sub>2</sub> O              | 0-25  | bevorzugt 0-15                                 |
| 20 | CaO                            | 0-12  |  |
|    | MgO                            | 0-9   |  |
|    | BaO                            | 0-27  |  |
|    | SrO                            | 0-4   |  |
|    | ZnO                            | 0-35  | bevorzugt 0-20                                 |
| 25 | Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0-5   |  |
|    | TiO <sub>2</sub>               | 0-10  | bevorzugt 0-5                                  |
|    | ZrO <sub>2</sub>               | 0-7   |  |
|    | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0-1   |  |
|    | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0-1,5 |  |
| 30 | F                              | 0-3   |  |
|    | Cl                             | 0-1   | bevorzugt 0                                    |



H<sub>2</sub>O 0-3.

21. Glas- oder Glaskeramiksubstrat gemäß einem der vorstehenden Ansprüche 16 bis 31,  
wobei das Glas der Glasmatrix der Beschichtung folgende Zusammensetzung in Gew.-%  
5 aufweist:

	SiO <sub>2</sub>	6-65, bevorzugt 10-65, besonders bevorzugt 15-65
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-20
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-40, bevorzugt 1-30, besonders bevorzugt 3-30
	Li <sub>2</sub> O	0-12
10	Na <sub>2</sub> O	0-18
	K <sub>2</sub> O	0-17
	CaO	0-17
	MgO	0-12
	BaO	0-38
15	SrO	0-16
	ZnO	0-70
	TiO <sub>2</sub>	0-5
	ZrO <sub>2</sub>	0-5
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-75, bevorzugt 0-60, besonders bevorzugt 5-60, 20 ganz besonders bevorzugt 10-60
	CoO	0-5
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5
	MnO	0-10
	CeO <sub>2</sub>	0-3
25	F	0-3
	Cl	0-1
	H <sub>2</sub> O	0-3.

22. Substrat nach einem der Ansprüche 1 bis 21, wobei die Beschichtung als für  
30 elektromagnetische Strahlung im Wellenlängenbereich von 380 nm bis 780 nm im  
Wesentlichen undurchlässig ausgebildet ist und/oder  $\tau_{\text{vis}}$  (in-line-Transmission) im

Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts einen Wert von weniger als 20% aufweist, insbesondere so, dass im bestimmungsgemäßen Gebrauch unterhalb des Substrats angeordnete Bauteile nicht sichtbar sind.

- 5           23. Beschichtung, insbesondere für ein Substrat nach einem der Ansprüche von 1 bis 22, umfassend geschlossene Poren, wobei die Beschichtung als Barriere gegenüber dem Ein- und Durchtritt von Fluiden ausgebildet ist.
- 10           24. Beschichtung nach Anspruch 23, wobei die Beschichtung hochtemperaturstabil ausgebildet ist.
- 15           25. Beschichtung nach einem der Ansprüche 20 oder 24, mit einem resultierenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen höchstens  $9 \cdot 10^{-6}/K$  und mindestens  $3 \cdot 10^{-6}/K$ .
- 20           26. Beschichtung nach einem der Ansprüche 22 bis 24, wobei die Beschichtung Glas umfasst.
- 25           27. Beschichtung nach einem der Ansprüche 22 bis 26, wobei die Beschichtung ein Farb- und/oder Effektmittel umfasst, insbesondere ein Farbpigment und/oder ein Effektpigment,.
- 30           28. Beschichtung nach einem der Ansprüche 22 bis 26, wobei die Beschichtung zumindest ein IR-reflektierendes Pigment mit einem gemäß der ASTM G 173 ermittelten TSR-Wert von zumindest 20 %, bevorzugt zumindest 25% enthält und die Beschichtung bei einer Wellenlänge von 1500 nm eine Remission gemessen gemäß der ISO 13468 von zumindest 35 % aufweist.
29. Beschichtung nach einem der Ansprüche 22 bis 28 mit einer Dicke zwischen mindestens  $0,1 \mu m$  und höchstens  $500 \mu m$ , bevorzugt zwischen mindestens  $1 \mu m$  und höchstens  $100 \mu m$  und besonders bevorzugt zwischen mindestens  $1,5 \mu m$  und höchstens  $50 \mu m$ .

30. Verfahren zur Beschichtung eines Glas- oder Glaskeramik-Substrats, bevorzugt eines Substrats mit einem niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, bevorzugt mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von weniger als  $5 \cdot 10^{-6}/K$  im Temperaturbereich von 20°C bis 700°C, mit einer Beschichtung umfassend geschlossene Poren, wobei die Beschichtung als Barriere gegenüber dem Durchtritt von Fluiden ausgebildet ist, umfassend die folgenden Schritte:
- a. Herstellen einer Suspension umfassend ein Glaspulver sowie ein Mittel, welches sich bei Temperaturerhöhung unter Bildung einer flüchtigen Substanz zersetzt,
  - b. Aufbringen der Suspension auf ein Substrat, sodass zumindest ein Teil des Substrats mit der Suspension belegt ist,
  - c. Vorzugsweise Fixieren der in Schritt b aufgebrachten Suspension auf dem Substrat, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 0°C und 300°C,
  - d. Tempern des zumindest teilweise beschichteten Substrats bei einer Temperatur zwischen 500°C und 900°C, vorzugsweise zwischen 550°C und 900°C, , sodass sich das Blähmittel unter Bildung mindestens einer flüchtigen Substanz zersetzt und in der Beschichtung geschlossene Poren ausgebildet sind, sowie
  - e. Abkühlen des Substrats auf Raumtemperatur.
31. Verfahren nach Anspruch 30, wobei die Beschichtung lateral strukturiert in Form eines vorgegebenen Musters auf das Substrat aufgebracht wird.
32. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 oder 31, wobei nach dem Aufbringen der Suspension eine nicht haftende Auflage auf die Schicht aufgebracht wird und die Auflage während der Dauer der Temperungen auf der Schicht verbleibt.
33. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 32, wobei das Auftragen der Suspension mittels eines Druckverfahrens, insbesondere mittels Ink-Jet-Druck, Offset-Druck, Tampondruck oder Siebdruck, oder mittels Walzen, Fluten, Tauchen, Sprühen, Rakeln oder Spin-Coating erfolgt.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 30 bis 33, wobei die aufgebrauchte Beschichtung mittels einer Sichtprüfung durch einen Prüfer bestimmt wird, umfassend die folgenden Schritte:
- 5           - Aufbringen insbesondere eines Tropfens einer Flüssigkeit auf einen Bereich auf der Oberfläche der Beschichtung des Substrates,  
          - Einwirken der Flüssigkeit für die Dauer von 15 Sekunden,  
          - Abwischen der Restfeuchte der Flüssigkeit mit einem trockenen Lappen,  
          - Umdrehen des Substrates, so dass die Beschichtung auf der dem Prüfer abgewandten  
10           Seite des Substrates angeordnet ist, und  
          - Prüfen mittels Sichtprüfung, ob eine Farbänderung in dem Bereich oder einem an diesen Bereich angrenzenden Bereich erkennbar ist, wobei
- a) die Sichtprüfung bei Tagesslicht gemäß Normlichtart D65 erfolgt oder unter  
15           Beleuchtung wie einer Glühlampe, Energiesparlampe, Leuchtstofflampe, oder einer Leuchtdiode,  
          b) die Beleuchtungsstärke dabei wenigstens 500 lx beträgt bei einer Entfernung zur Beschichtung, also zur Prüffläche, von weniger als 600 mm, und  
          c) der Betrachtungswinkel des Prüfers zwischen 5° und 90°, vorzugsweise bei  
20           wenigstens 30°, liegt., wobei bei der Betrachtung der Beschichtung durch das Substrat hindurch die Einwirkstelle des Tropfens nicht störend sichtbar und insbesondere als solche nicht erkennbar ist.
35. Verfahren nach dem vorstehenden Anspruch, wobei als Flüssigkeit verschiedene Fluide  
25           zum Einsatz kommen, umfassend Wasser, Alkohol und/oder Fensterreiniger.
36. Beschichtetes Substrat, hergestellt oder herstellbar mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 30 von bis 35.
- 30           37. Verwendung eines Glas- oder Glaskeramikssubstrates, vorzugsweise nach einem der Ansprüche 1 bis 19, mit einer Beschichtung umfassend geschlossene Poren,

5 vorzugsweise mit einer Beschichtung nach einem der Ansprüche 20 bis 35, wobei die Beschichtung als Barriere gegenüber dem Ein- und Durchtritt von Fluiden ausgebildet ist und eine Barrierewirkung entfaltet, wobei die Beschichtung vorzugsweise ein IR-reflektierendes Farbpigment umfasst, als Sichtscheibe in einem Ofen oder einem Kamin, insbesondere als Sichtscheibe für einen Backofen oder als Kaminsichtscheibe.

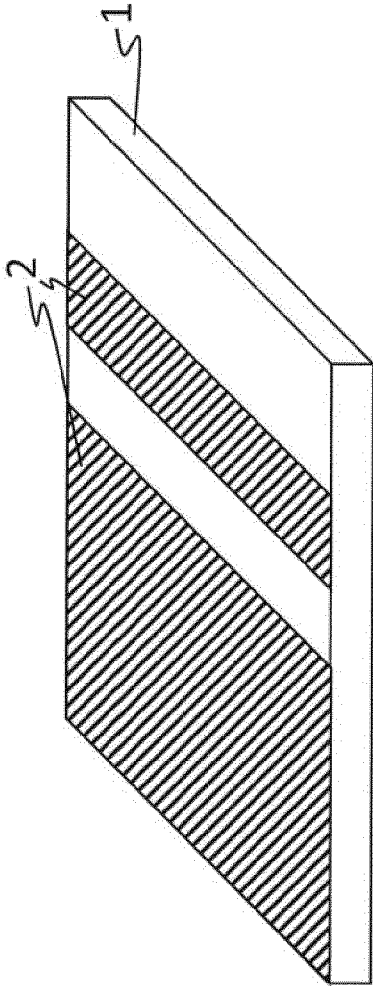


Fig. 1

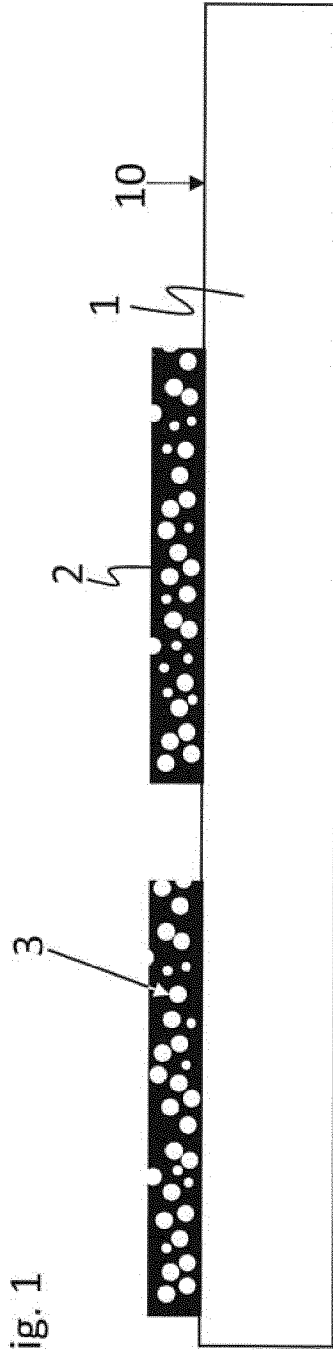


Fig. 2

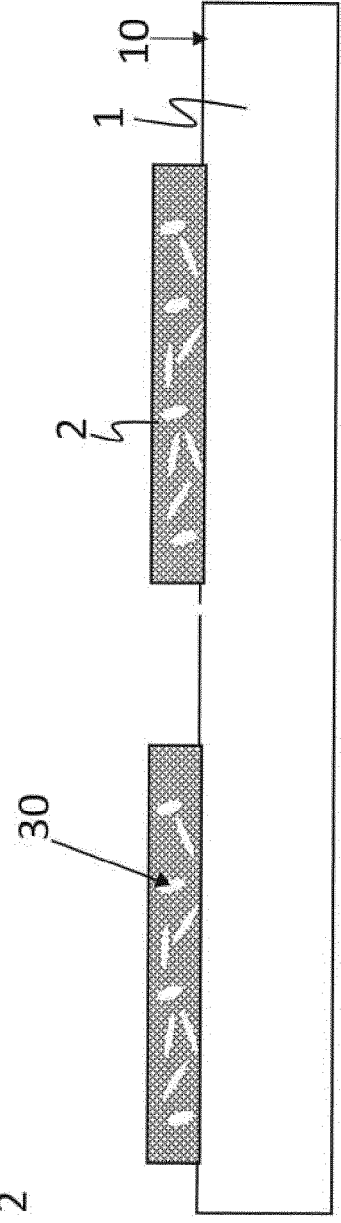


Fig. 3

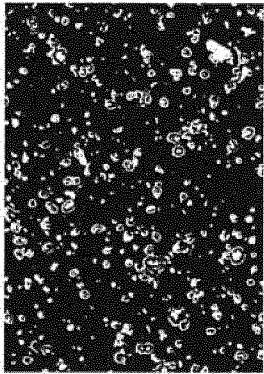


Fig. 4d

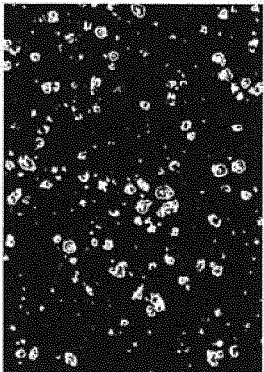


Fig. 4c

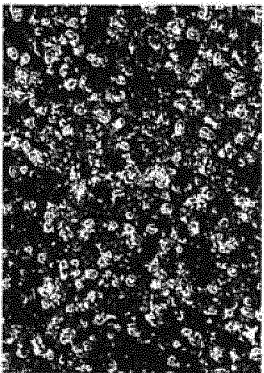


Fig. 4b

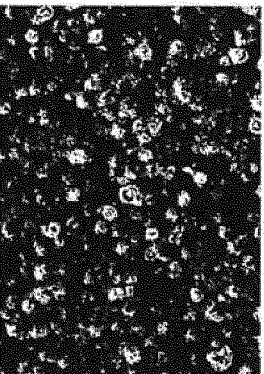


Fig. 4a

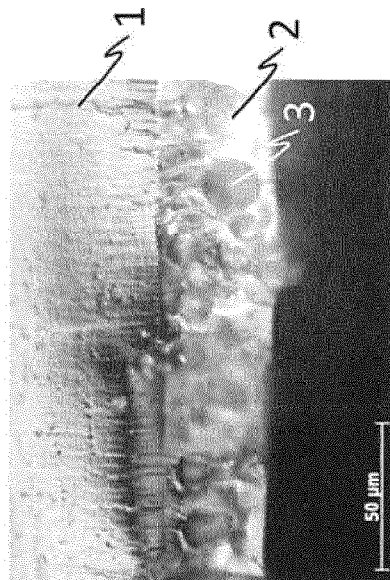


Fig. 5

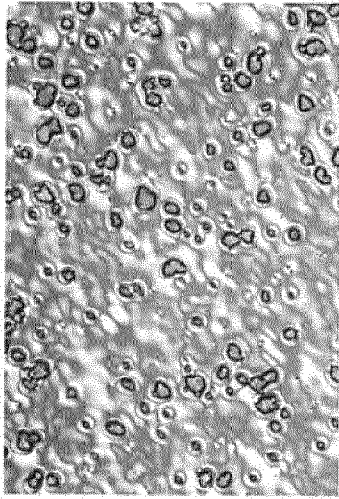


Fig. 6c

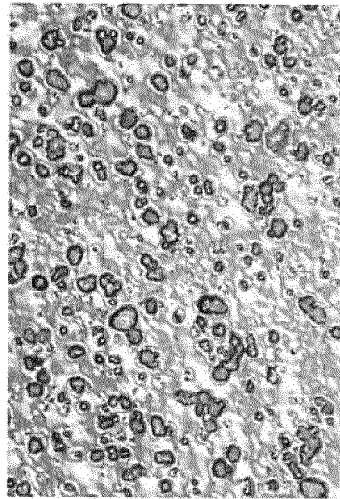


Fig. 6d

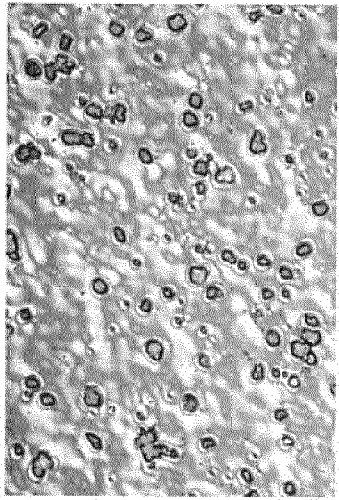


Fig. 6a

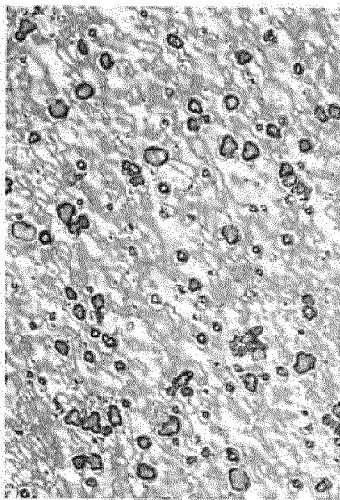


Fig. 6b



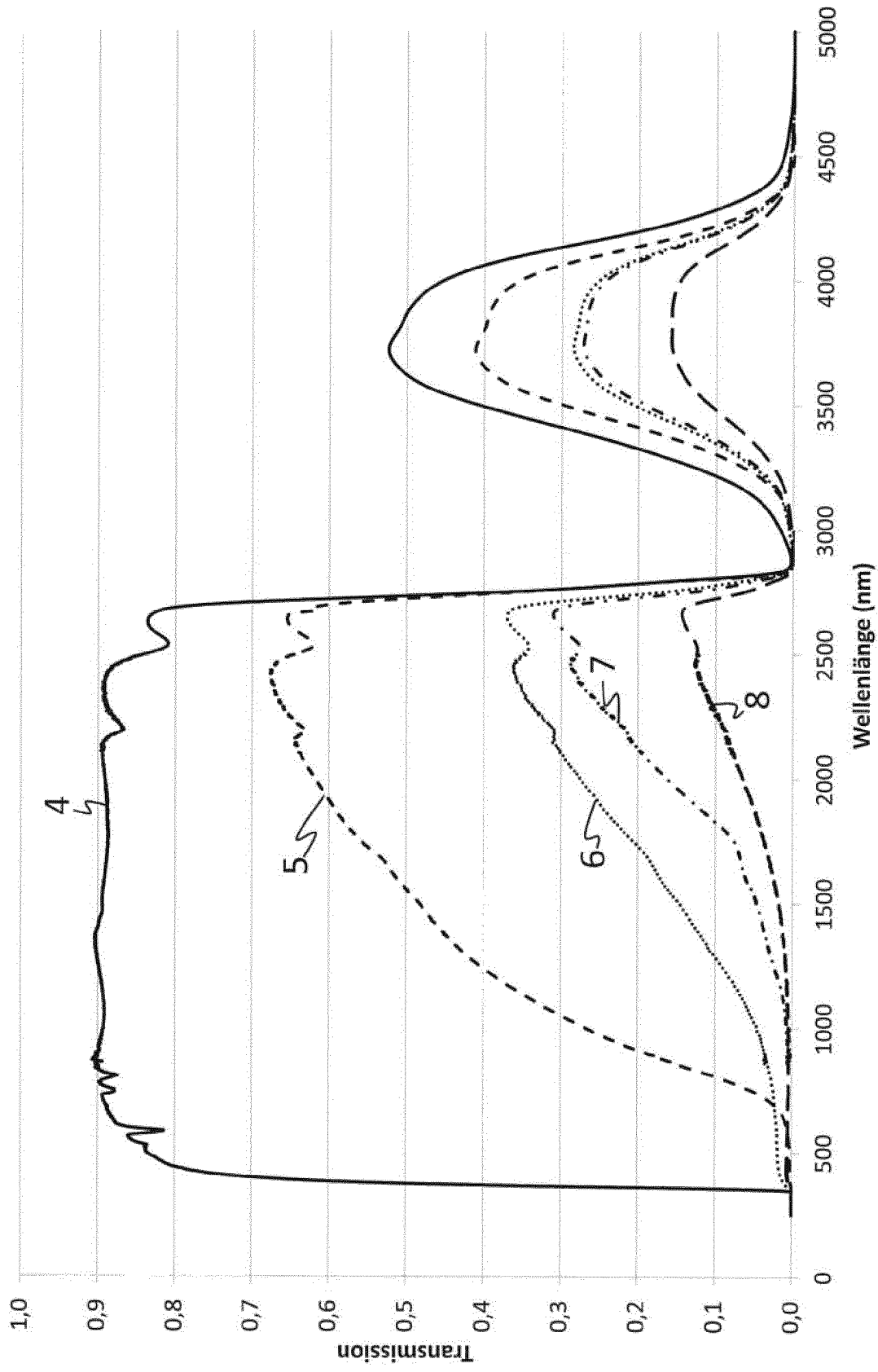


Fig. 7

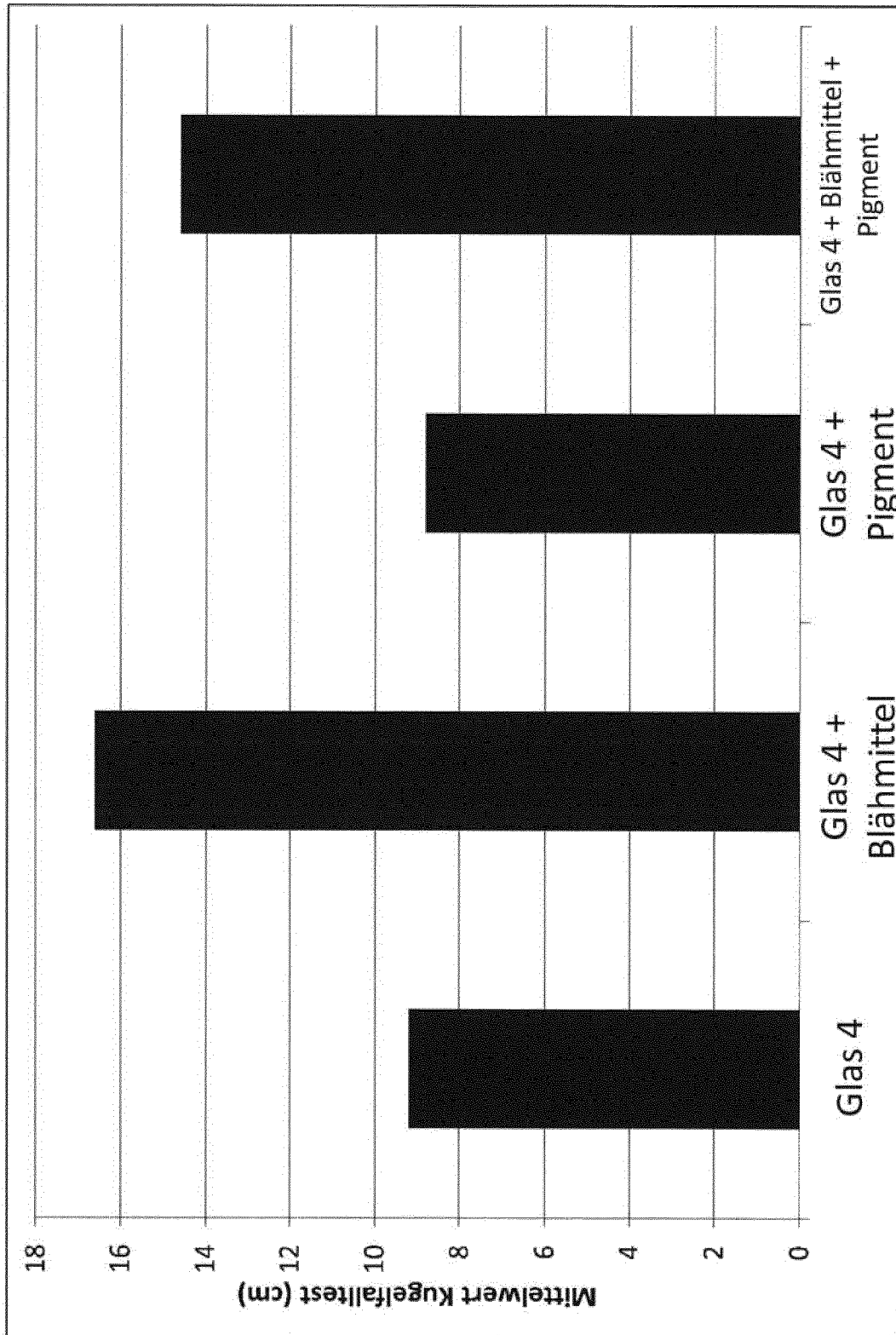


Fig. 8

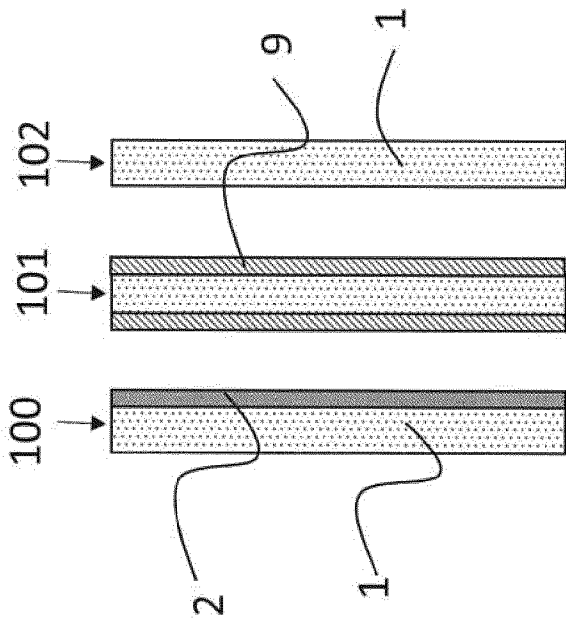


Fig. 9

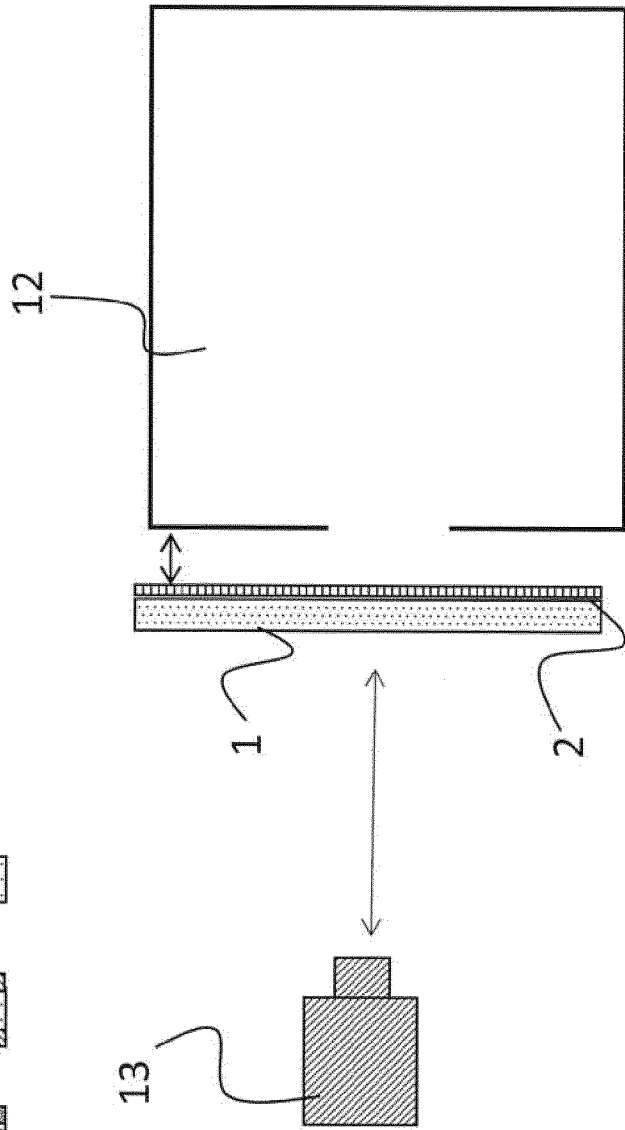


Fig. 10

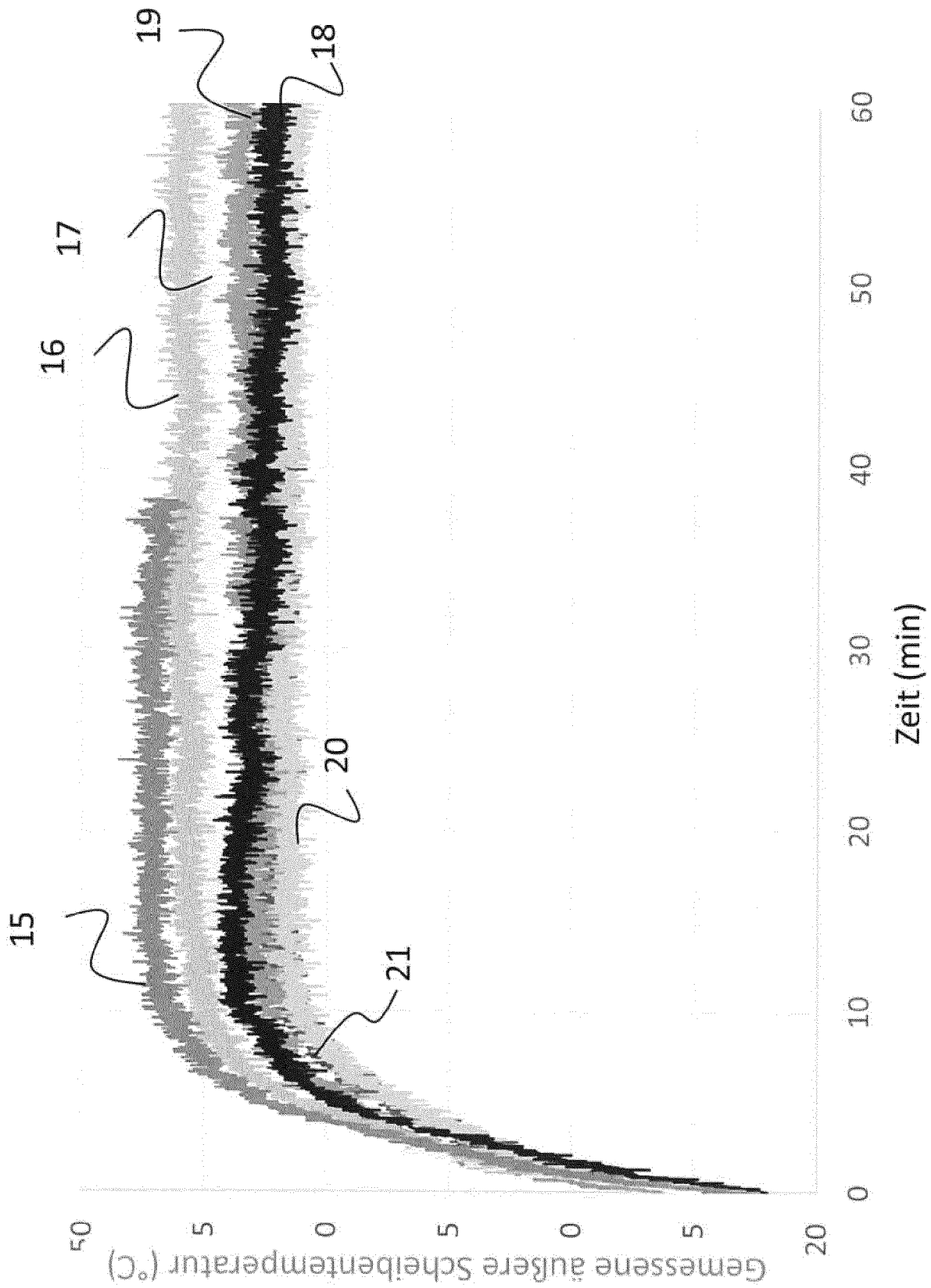


Fig. 11

Fit der gemessenen Temperatur an der Außenseite der Ofentür

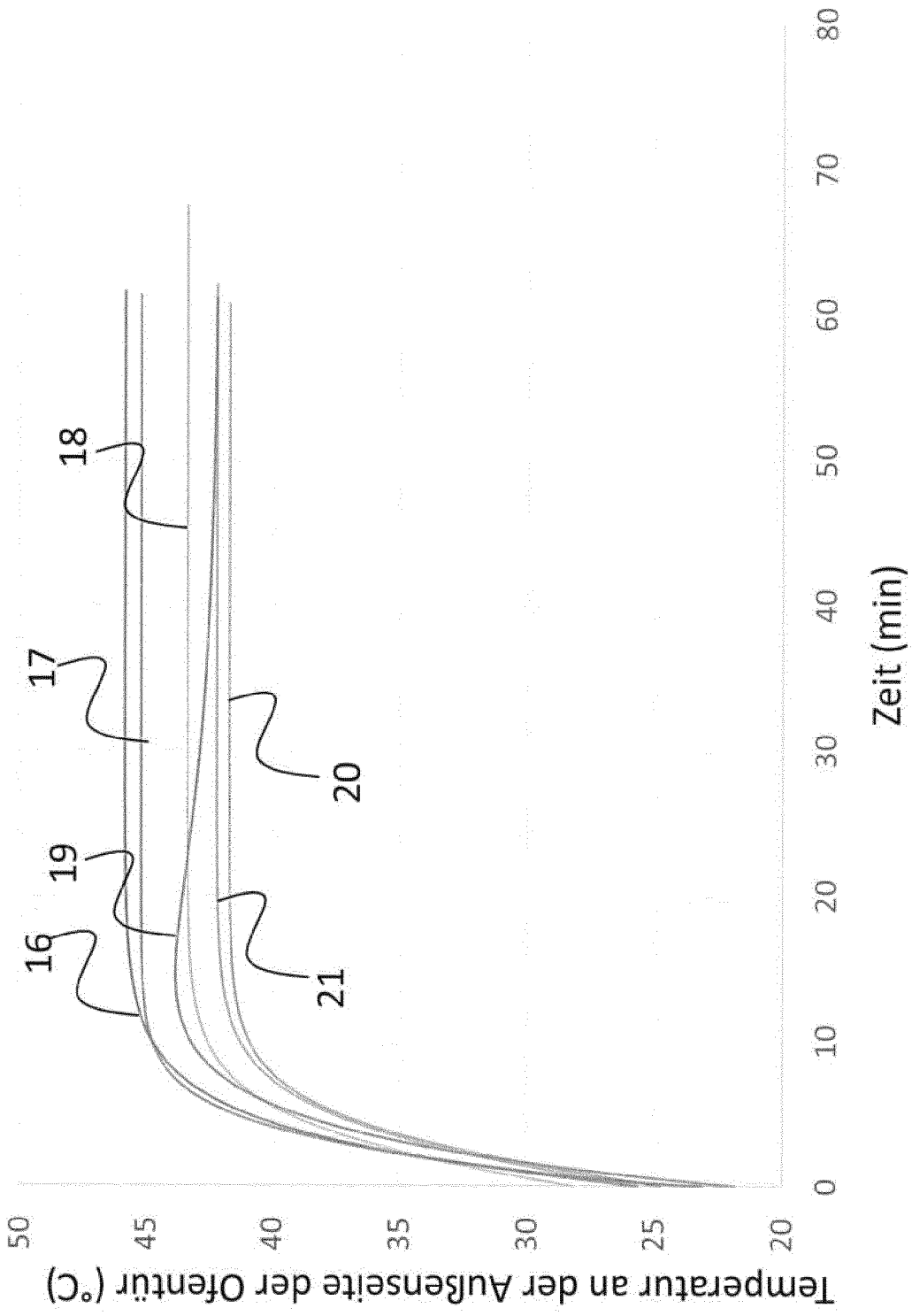


Fig. 12

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/082257

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C03C 17/00</i> (2006.01)i; <i>C03C 3/066</i> (2006.01)i; <i>C03C 3/091</i> (2006.01)i; <i>C03C 8/02</i> (2006.01)i; <i>C03C 8/14</i> (2006.01)i; <i>C03C 3/062</i> (2006.01)i; <i>C03C 3/064</i> (2006.01)i; <i>C03C 3/083</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C03C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1401781 A2 (BSH BOSCH SIEMENS HAUSGERAETE [DE]) 31 March 2004 (2004-03-31) paragraphs [0001], [0018] - [0045]; claims; examples	1-13,15-37
X	DE 10201115379 A1 (SCHOTT AG [DE]) 11 April 2013 (2013-04-11) paragraphs [0001], [0012] - [0016], [0043] - [0092], [0132], [0133]; claims 1-28; examples	1-29,37
X	WO 2017068368 A1 (PILKINGTON GROUP LTD [GB]) 27 April 2017 (2017-04-27) page 3, line 23 - page 16, line 14; figures 1,2; examples; tables	1-29
X	EP 1267593 A2 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO [JP]) 18 December 2002 (2002-12-18) paragraphs [0027], [0033]; claims; figures; examples	1-14,16-29
X A	DE 102010031866 A1 (SCHOTT AG [DE]) 26 January 2012 (2012-01-26) paragraphs [0001], [0007] - [0015], [0019] - [0047], [0052] - [0094]; claims 1-16; figures	1-14,16-29 34,35
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>26 February 2019</b>		Date of mailing of the international search report <b>06 March 2019</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Wrba, Jürgen</b>  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/082257

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2017216483 A1 (SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR]) 21 December 2017 (2017-12-21) cited in the application page 1, lines 4-6 page 2, line 25 - page 9, line 9 claims; examples	1-18,22-29,37
.....		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/EP2018/082257**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
EP	1401781	A2	31 March 2004	DE	10129200	A1	02 January 2003
				EP	1401781	A2	31 March 2004
				ES	2390869	T3	19 November 2012
				WO	02102734	A2	27 December 2002
-----							
DE	102011115379	A1	11 April 2013	CN	103030303	A	10 April 2013
				DE	102011115379	A1	11 April 2013
				EP	2592056	A1	15 May 2013
				JP	6342606	B2	13 June 2018
				JP	2013082615	A	09 May 2013
				US	2013273320	A1	17 October 2013
-----							
WO	2017068368	A1	27 April 2017	BR	112018007299	A2	23 October 2018
				CN	108137387	A	08 June 2018
				EP	3365291	A1	29 August 2018
				JP	2018538222	A	27 December 2018
				US	2018305245	A1	25 October 2018
				WO	2017068368	A1	27 April 2017
-----							
EP	1267593	A2	18 December 2002	CA	2390458	A1	12 December 2002
				DE	60203344	T2	01 September 2005
				DE	60207749	T2	08 June 2006
				EP	1267593	A2	18 December 2002
				EP	1435759	A2	07 July 2004
				US	2003006231	A1	09 January 2003
-----							
DE	102010031866	A1	26 January 2012	CN	103003217	A	27 March 2013
				DE	102010031866	A1	26 January 2012
				EP	2595933	A1	29 May 2013
				JP	2013538171	A	10 October 2013
				US	2013266781	A1	10 October 2013
				WO	2012010302	A1	26 January 2012
-----							
WO	2017216483	A1	21 December 2017	CA	3025657	A1	21 December 2017
				CN	109311741	A	05 February 2019
				FR	3052769	A1	22 December 2017
				WO	2017216483	A1	21 December 2017
-----							



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C03C17/00	C03C3/066
	C03C3/062	C03C3/064
		C03C3/083
		C03C3/091
		C03C8/02
		C03C8/14
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )		
C03C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 401 781 A2 (BSH BOSCH SIEMENS HAUSGERAETE [DE]) 31. März 2004 (2004-03-31) Absätze [0001], [0018] - [0045]; Ansprüche; Beispiele -----	1-13, 15-37
X	DE 10 2011 115379 A1 (SCHOTT AG [DE]) 11. April 2013 (2013-04-11) Absätze [0001], [0012] - [0016], [0043] - [0092], [0132], [0133]; Ansprüche 1-28; Beispiele -----	1-29,37
X	WO 2017/068368 A1 (PILKINGTON GROUP LTD [GB]) 27. April 2017 (2017-04-27) Seite 3, Zeile 23 - Seite 16, Zeile 14; Abbildungen 1,2; Beispiele; Tabellen ----- -/--	1-29
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
26. Februar 2019		06/03/2019
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Wrba, Jürgen

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 267 593 A2 (NIPPON ELECTRIC GLASS CO [JP]) 18. Dezember 2002 (2002-12-18) Absätze [0027], [0033]; Ansprüche; Abbildungen; Beispiele -----	1-14, 16-29
X A	DE 10 2010 031866 A1 (SCHOTT AG [DE]) 26. Januar 2012 (2012-01-26) Absätze [0001], [0007] - [0015], [0019] - [0047], [0052] - [0094]; Ansprüche 1-16; Abbildungen -----	1-14, 16-29 34,35
X,P	WO 2017/216483 A1 (SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR]) 21. Dezember 2017 (2017-12-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeilen 4-6 Seite 2, Zeile 25 - Seite 9, Zeile 9 Ansprüche; Beispiele -----	1-18, 22-29,37

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/082257

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1401781 A2	31-03-2004	DE 10129200 A1	02-01-2003
		EP 1401781 A2	31-03-2004
		ES 2390869 T3	19-11-2012
		WO 02102734 A2	27-12-2002
-----			
DE 102011115379 A1	11-04-2013	CN 103030303 A	10-04-2013
		DE 102011115379 A1	11-04-2013
		EP 2592056 A1	15-05-2013
		JP 6342606 B2	13-06-2018
		JP 2013082615 A	09-05-2013
		US 2013273320 A1	17-10-2013
-----			
WO 2017068368 A1	27-04-2017	BR 112018007299 A2	23-10-2018
		CN 108137387 A	08-06-2018
		EP 3365291 A1	29-08-2018
		JP 2018538222 A	27-12-2018
		US 2018305245 A1	25-10-2018
		WO 2017068368 A1	27-04-2017
-----			
EP 1267593 A2	18-12-2002	CA 2390458 A1	12-12-2002
		DE 60203344 T2	01-09-2005
		DE 60207749 T2	08-06-2006
		EP 1267593 A2	18-12-2002
		EP 1435759 A2	07-07-2004
		US 2003006231 A1	09-01-2003
-----			
DE 102010031866 A1	26-01-2012	CN 103003217 A	27-03-2013
		DE 102010031866 A1	26-01-2012
		EP 2595933 A1	29-05-2013
		JP 2013538171 A	10-10-2013
		US 2013266781 A1	10-10-2013
		WO 2012010302 A1	26-01-2012
-----			
WO 2017216483 A1	21-12-2017	CA 3025657 A1	21-12-2017
		CN 109311741 A	05-02-2019
		FR 3052769 A1	22-12-2017
		WO 2017216483 A1	21-12-2017
-----			